INTERZIS XEROX

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTERZIS XEROX

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERONICA POP VIOLETA TUDOR

CHIMIE DES METAUX

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București

Cota N 514955
Inventar C 804/97

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

54/278

142816

VERONICA POP

VIOLETA TUDOR

CHIMIE DES METAUX

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREȘTI
COTA IV 514955
288/97

Referenți științifici: Conf. dr. **Florica ZALARU**
Conf. dr. **Ileana ȘERBAN**

B.C.U. Bucureşti
C 00804 97

© Editura Universității din București
Șoseaua Panduri, 90-92, Tel: 410.23.84
76235 - BUCUREȘTI

ISBN : 973 – 575 – 061 – 9

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sommaire Page

I. Généralités sur l'état métallique 5
I.1 Propriétés fondamentales de l`état métallique 5
I.2 La liaison métallique 17

II. Structure des métaux à l`état solide. Réseaux métalliques 34
II.1 Types structuraux 34
II.2 Assemblages compacts de sphères 38
II.3. Sites tétraédriques et octaédriques 41
II.4. Rayons métalliques 42
II.5. Défauts des réseaux métalliques 43
II.6. Alliages métalliques 45

III. Structure électronique des métaux. Blocs d'éléments métalliques 53
III.1. Energies des orbitales atomiques. Charge nucléaire effective 53
III.2 Blocs d`éléments métalliques 57
III.3. Evolution des rayons atomiques et des énergies d`ionisation dans les blocs d`éléments métalliques 60

IV. Propriétés chimiques fondamentales des métaux 65
IV.1. Valence des métaux 65
IV.2. Caractère électrochimique des métaux 76

V. Les méthodes de préparation des métaux 91
V.1. Généralités sur la préparation des métaux 91
V.2. La préparation des métaux par électrolyse 93
V.3. La préparation des métaux par réduction chimique 94
V.4. La préparation des métaux par décomposition thermique 98
V.5. Purification des métaux 99

VI. Généralités sur les composés chimiques des métaux 100
VI.1. Nature des composés chimiques des métaux 100
VI.2. Stabilité et réactivité des composés chimiques des métaux 118
VI.3. Quelques catégories de composés chimiques des métaux 141

VII. Les métaux du bloc s 160
VII.1. Les métaux du groupe 1A 160
VII.2. Les métaux du groupe 2A 171

VIII. Les métaux du bloc p 187
VIII.1. Généralités sur les métaux du type p 187

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sommaire Page

VIII.2. Propriétés des éléments et corps purs 190
VIII.3. Composés chimiques des métaux du type p 196
VIII.4. Obtention des métaux du type p 203

IX. Les métaux du bloc d 205
IX.1. Caractéristiques générales 205
IX.2. Le groupe du scandium (3 A) 210
IX.3. Le groupe du titane (4) 211
IX.4. Le groupe du vanadium (5 A) 214
IX.5. Le groupe du chrome (6 A) 218
IX.6. Le groupe du manganèse (7 A) 221
IX.7. Les éléments 8 A 226
IX.8. Le groupe du cuivre (1.B, métaux de monnaies) 241
IX.9. Le groupe du zinc (2B) 249

X. Métaux de transition profonde 260
X.1. Les lanthanoïdes (série 4f) 260
X.2. Les actinoïdes (série 5f) 272

XI. Annexes 278

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1 1A	2 2A	3 3A	4 4A	5 5A	6 6A	7 7A	8	1 H	9	10	12 1B	11 2B	13 3B	14 4B	15 5B	16 6B	17 7B	2	18 2 He
3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	2 8	10 Ne
11 Na	12 Mg												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	2 8 8	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	2 8 18 8	36 Kr	
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Pb	52 Te	53 I	2 8 18 18 8	54 Xe	
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	2 8 18 32 18 8	86 Rn	
87 Fr	88 Ra	89 Ac																	

Lanthanoïdes	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinoïdes	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Table I.1. Classification périodique des éléments (classification de Mendeleïeff)[1]

(1) Il y a, compte tenu des éléments de transition et de la position marginale (pour éviter au tableau une extension gênante) des éléments de transition profonde, 18 colonnes, quelquefois numérotées de 1 à 18. Nous avons donné, en outre, la notation préconisée par l'U.I.C.P.A. (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), 1A à 7A et 1B à 7B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table I.2.

Nombres atomiques (Z); éléments symboles internationaux (Symb); noms français (Nom) et masses atomiques relatives (Mat_r)[1].

Z	Symb	Nom	Mat_r	Z	Symbole	Nom	Mat_r
1	H	Hydrogène	1,00	31	Ga	Gallium	69,72
2	He	Hélium	4,002	32	Ge	Germanium	72,59
3	Li	Lithium	6,941	33	As	Arsenic	74,922
4	Be	Bérilium	9,012	34	Se	Sélénium	78,96
5	B	Bore	10,81	35	Br	Brome	79,904
6	C	Carbone	12,011	36	Kr	Krypton	83,80
7	N	Azote	14,007	37	Rb	Rubidium	85,468
8	O	Oxygène	15,999	38	Sr	Strontium	87,62
9	F	Fluor	18,998	39	Y	Yttrium	88,906
10	Ne	Néon	20,179	40	Zr	Zirconium	91,22
11	Na	Sodium	22,990	41	Nb	Niobium	92,906
12	Mg	Magnésium	24,305	42	Mo	Molybdène	95,94
13	Al	Aluminium	26,982	43	Tc	Technétium	(98)
14	Si	Silicium	28,086	44	Ru	Ruthénium	101,07
15	P	Phosphore	30,974	45	Rh	Rhodium	102,91
16	S	Soufre	32,06	46	Pd	Palladium	106,42
17	Cl	Chlore	35,453	47	Ag	Argent	107,87
18	Ar	Argon	39,948	48	Cd	Cadmium	112,41
19	K	Potassium	39,098	49	In	Indium	114,82
20	Ca	Calcium	40,08	50	Sn	Etain	118,69
21	Sc	Scandium	44,956	51	Sb	Antimoine	121,75
22	Ti	Titane	47,88	52	Te	Tellure	127,60
23	V	Vanadium	50,942	53	I	Iode	126,90
24	Cr	Chrom	51,996	54	Xe	Xénon	131,29
25	Mn	Manganèse	54,938	55	Cs	Caesium	132,91
26	Fe	Fer	55,847	56	Ba	Baryum	137,33
27	Co	Cobalt	58,933	57	La	Lanthane	138,91
28	Ni	Nickel	58,69	58	Ce	Cérium	140,12
29	Cu	Cuivre	63,546	59	Pr	Praséodyme	140,91
30	Zn	Zinc	65,38	60	Nd	Néodyme	144,24

(1) Les masses atomiques relatives sont fondées sur la valeur étalon de la masse atomique relative; les valeurs entre paranthèses concernent les éléments radioactifs; la valeur donnée est le nombre de masse de l'isotope de plus long demi-vie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table I.2.

Z	Symb	Nom	Mat_r	Z	Symbole	Nom	Mat_r
61	Pm	Prométhium	(145)	84	Po	Polonium	(209)
62	Sm	Samarium	150,36	85	At	Astate	(210)
63	Eu	Europium	151,96	86	Rn	Radon	(222)
64	Gd	Gadolinium	157,25	87	Fr	Francium	(223)
65	Tb	Terbium	158,93	88	Ra	Radium	226,02
66	Dy	Dysprosium	162,50	89	Ac	Actinium	227,03
67	Ho	Holmium	164,93	90	Th	Thorium	232,04
68	Er	Erbium	167,26	91	Pa	Proctacninium	231,04
69	Tm	Thulium	168,93	92	U	Uranium	238,03
70	Yb	Ytterbium	173,04	93	Np	Neptunium	237,05
71	Lu	Lutécium	174,97	94	Pu	Plutonium	(244)
72	Hf	Hafnium	178,49	95	Am	Américicium	(243)
73	Ta	Tantale	180,95	96	Cm	Curium	(247)
74	W	Tungstène	183,85	97	Bk	Berkélium	(247)
75	Re	Rhénium	186,21	98	Cf	Californium	(251)
76	Os	Osmium	190,20	99	Es	Einsteinium	(252)
77	Ir	Iridium	192,22	100	Fm	Fermium	(257)
78	Pt	Platine	195,08	101	Md	Mendélévium	(258)
79	Au	Or	196,97	102	No	Nobélium	(259)
80	Hg	Mercure	200,59	103	Lr	Lawrencium	(260)
81	Tl	Thallium	204,38	104	Unq	Unnilquadium	(261)
82	Pb	Plomb	207,20	105	Unp	Unnilpentium	(262)
83	Bi	Bismuth	208,98	106	Unh	Unnilhexium	(263)

Remarque

On conaissait jusqu'en 1940, 92 éléments (dont deux, le technétium, Z=43, et le prométium, Z=145, n'existent pas naturellement). Dix-sept autres éléments transuraniens ont été obtenus par synthèse nucléaire depuis 1940[(1)] portant le nombre (en 1988) à 109.

103 ont reçu un symbole officiel. Pour les éléments de $Z \geq 104$, l'UICPA recommande une nomenclature systématique fondée sur la représentation des chiffres du nombre atomique par des syllabes: 0 nil, 1 un, 2 bi, 3 tri, 4 quad, 5 pent, 6 hex, 7 sept, 8 oct, 9 enn.

Au total, plus de soixante quinze éléments sur cent sont des métaux.

(1) Principal artisan G. Seaborg, américain contemporain, prix Nobel de Chimie 1951, avec Mc Millan.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. GENERALITES SUR L`ETAT METALLIQUE

En dépit de l`apparition au XXe siècle des plastiques, composites etc. les métaux et leurs alliages, connus pour certaines dès la préhistoire, demeurent encore parmi les matérieux les plus utilisés.

I.1 Propriétés fondamentales de l`état métallique

Dans le développement historique de la chimie, les analogies entre les éléments chimiques (corps purs) ont été premièrement remarquées. Ces analogies ont suggéré l`idée de l`existence de certaines "familles" d`éléments, ayant des propriétés similaires; ainsi, à une première analyse, les éléments se divisent en deux familles: métaux et non-métaux (ou métalloïdes).

Selon Berzelius, par exemple, les métaux sont les éléments dont les ions sont positifs et les non-métaux sont les éléments dont les ions sont négatifs; en fait, ce point de vue, purement électrochimique, n`est pas généralement valable, étant donné que certains éléments forment des cations autant que des anions(1).

En somme, sont catalogués comme **métaux** les substances (corps purs ou mélanges(2)) généralement solides(3) qui possèdent un *ensemble* de propriétés physiques et chimiques caractérisant **l`état métallique**. Citons notamment:

-La compacité: de nombreux métaux ont une coordinance 8 ou 12;
-Une **conductibilité électrique** élevée, décroissant avec la température(4) associée à une **conductibilité thermique** également élevée;
-Un bon **pouvoir réflecteur** (opacité et éclat métallique);
-Une certaine **plasticité** à froid ou à chaud(5);
-La possibilité d`*émettre* assez facilement des électrons (effets thermo-ionique, photo-électrique...)
-Du point de vue **chimique**, les métaux(4) *peuvent* former des cations (par exemple, dans les oxydes basiques).

---

(1) Par exemple (H^{+}, H^{-}; I^{-}, I^{3+}; Te^{4+}, Te^{2-}).
(2) Les alliages métalliques.
(3) Métaux fondant à basse température: Hg (-38,87°C); Cs (28,4°C); Ga (29,78°C).
(4) S`opposant en cela aux non-métaux.
(5) La plasticité est associée à des déformations irréversibles; l`élasticité à des déformations réversibles.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L`ensemble de ces propriétés s`explique généralement bien qualitativement si l`on suppose que les métaux possèdent dans leur couche de valence un, deux, trois ou, rarement, quatre ou cinq[1] électrons, *faiblement liés*, c`est-à-dire une énergie d`ionisation peu élevée, ou encore une faible électronégativité.

Les métaux se situent donc, dans le tableau périodique (table I.1), dans sa partie gauche (groupes 1A et 2A), dans les trois séries d`éléments de transition, dans les deux séries d`éléments de transition profonde (lanthanoïdes et actinoïdes), dans le groupe 2B (Zn, Cd, Hg) et, partiellement, dans les groupes 3B (Al, Ga, In, Tl), 4B (Sn, Pb) et 5B (Sb, Bi) (partie droite du tableau).

En règle générale les métaux ont sur leur couche de valence un nombre d`électrons **s** et **p** inférieur ou égal au numéro de la couche.

Remarque:
On connaissait, jusqu`en 1940, 92 éléments (dont deux, le technétium, Z=43 et le prométhium, Z=145, n`existent pas naturellement). Dix-sept autres éléments transuraniens ont été obtenus par synthèse nucléaire depuis 1940[2], portant le nombre (en 1988) à 109.
103 ont reçu un symbol officiel. Pour les éléments de Z ≥104, l`U.I.C.P.A. recomande une nomenclature systématique fondée sur la représentation des chiffres du nombre atomique par des syllabes: 0 nil, 1 un, 2 bi, 3 tri, 4 quad, 5 pent, 6 hex, 7 sept, 8 oct, 9 enn.

Au total, plus de soixante quinze éléments pour cent sont des métaux.

Dans ce qui suit nous allons examiner l`évolution de quelques propriétés fondamentales caractérisant l`état métallique. On doit souligner que certaines propriétés caractérisant l`état solide des métaux sont conservées en état liquide (fondu) aussi (la conductibilité électrique et thermique par exemple) mais elle disparaissent en état gazeux. Autrement dit, les propriétés métalliques caractérisent seulement les états solide et liquide des éléments catalogués comme métaux, indiquant l`existence, dans ces états, de certaines liaisons interatomiques très fortes qui se rompent en état gazeux.

(1) Par exemple: Pb (quatre électrons), Bi (cinq électrons).
(2) Principal artisan G. Seaborg, américain contemporain, prix Nobel de Chimie 1951, avec Mc. Millan.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I.1.1. Compacité

L`une des propriétés caractéristiques des métaux est leur tendance de former, à l`état solide, des structures cristallines (réseaux) très compactes[1] (coordinance 8 ou 12), en s`opposant en cela aux non-métaux ou semi-métaux, dont les réseaux cristallines sont moins compacts[2] .

Soulignons quelques *tendances générales*[3] concernant la compacité des réseaux métalliques:

-le nombre de coordination le plus fréquent est 12; parmi les élément dont le caractère métallique est bien défini la structure cristalline la moins compacte (nombre de coordination 8) est rencontrée notamment dans le cas des alcalins (groupe 1A).

-des nombres de coordination[4] plus bas que 8 sont rencontrés dans les réseaux cristallins moins compacts[5] des éléments dont les propriétés métalliques sont moins prononcées (par example In, Sn-blanc, Sb, Bi) où la liaison a un certain degré de liaison covalente dont la directivité reduit la coordinance.

I.1.2 Masse volumique[6] (m_v)

Les valeurs des masses volumiques des métaux rangent entre des très larges limites, à partir de 0,53 g/cm^3 (lithium) jusqu`à 22,6 g/cm$^3$ (osmium à 20 °C), en s`opposant aux non-métaux, dont l`intervalle des valeurs de la masse volumique est beaucoup plus étroit. Mais, en dépit de l`amplitude de l`intervalle, la partie majeure des métaux ont des valeurs de la masse volumique comprises entre 6 et 9 g/cm$^3$, les métaux dont la masse volumique est supérieure à 5 g/cm$^3$ étant dénommés métaux "lourds". La masse volumique décroît avec l`élévation de la température (car le volume atomique augmente) et elle tend vers une valeur limite vers 0 K.

---

(1) Correspondant aux assemblages les plus compacts de sphères rigides et de même rayon (cf. paragraphe II.2).

(2) Dans les réseaux cristallins des non-métaux et semi-métaux les nombres de coordination sont généralement (à l`exception du B, N, O) 8-n (où n est le numéro du groupe) étant déterminés par la covalence de l`élément.

(3) Le sujet sera approfondi dans le paragraphe II.1.

(4) Dans le cas des réseaux cristallins la notion de "nombre de coordination" est utilisée dans sa acception la plus large, représentant le nombre d`atomes situés dans le premier voisinage d`un atome donné.

(5) Orthorhombiques, rhomboédriques, monocliniques etc.

(6) Masse volumique = masse atomique / volume atomique (g/cm^3).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tendances générales:

- généralement les masses volumiques des métaux sont supérieures aux celles des non-métaux.
- dans les périodes, m_v, généralement decroît à partir des extrémités vers le milieu; dans le cas des métaux m_v augmente avec l`augmentation du nombre atomique Z.
- dans les groupes m_v augmente également, l`augmentation étant plus grande pour les métaux de transition que pour les autres;
- les valeurs les plus basses de la masse volumique sont rencontrées dans le cas des alcalins et les valeurs les plus élevées dans le cas des métaux de transition(1) (exemples(2) dans le table I.3).

Table I.3 Masses volumiques de quelques métaux.
(r_{at} = rayon atomique, C(3) ; NC = nombre de coordonation du réseaux;
m_v = masse volumique, g/cm^3).

Métal	Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba	Cu	Ag	Zn
NC	8	8	8	8	8	12	12	12	12	12	12
r_{at} (C)	1,23	1,57	2,03	2,16	2,35	1,74	1,91	1,98	1,17	1,34	1,25
m_v(g/cm^3)	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90	1,55	2,6	3,5	8,96	10,5	7,14

Métal	Cd	In	Sn	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
NC	12	< 8	< 8	12	8	8	12	12	12	12	12	s
r_{at} (C)	1,41	1,50	1,40	1,44	1,34	1,30	1,28	1,26	1,26	1,29	1,34	1,44
m_v(g/cm^3)	8,65	7,31	7,30	13,1	16,6	19,3	21,0	22,7	22,5	21,4	19,3	13,6

I.1.3. Températures de fusion et d`ébullition

La gamme des **températures de fusion** (T_f) des métaux est très large (Hg: -38,87°C; W: 3410°C)(4). Entre ces limites, soulignons quelques tendances générales:

- A quelques exceptions(5) les températures de fusion des métaux sont beaucoup plus élevées que celles des non-métaux.

(1) Conséquence de la compétition entre la variation des masses atomique (faible augmentation quasi générale dans les périodes et augmentation brusque dans les groupes, cf. table I.2), des volumes atomiques (rayons atomiques, cf. paragraphe II. et annexe III) et la compacité des réseaux.
(2) Valeurs des tous les métaux dans l`annexe III).
(3) Rayons covalents (annexe III).
(4) Annexe III.
(5) Par exemple: métaux: Hg (-38,87), Cs (28,4); non-métaux: C (~3600), B (2300°C).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Les métaux ayant des volumes atomiques (rayons atomiques) larges et une structure cristalline moins compacte sont plus fusibles que les métaux de petite taille et de structure cristalline plus compacte.

Par conséquant:

- les métaux de type **s** et **p** (groupes 1, 2, 13 - 15 ou encore 1, 2A, 3 - 5B)(1) sont beaucoup plus fusibles que les métaux de transition (groupes 3 - 12)(1); les plus fusibles étant les alcalins(2) dont les températures de fusion rangent au-dessous de 100 °C;
- dans les séries de transition les valeurs T_f augmentent avec l`augmentation du nombre atomique à partir du groupe 3A jusqu`au 6A et ensuite diminuent d`une manière plus ou moins regulière;
- dans les groupes des métaux de type **s** et **p** les T_f s`abbaissent en descendant dans le groupe pendant que dans les groupes des métaux de transition c`est l`inverse(3).

Les températures d`ébullition (T_{ebn}) des métaux suivent, généralement, les mêmes tendances que les températures de fusion. En examinant de manière comparative, pour des métaux donnés, les valeurs des ces deux paramètres (T_f et T_{ebn}) et, de plus, celle des **enthalpies molaries standard** de fusion ($\Delta_f H^0$)(4) et de vaporisation ($\Delta_{vap} H^0$)(5) on peut formuler quelques conclusions importantes concernant les forces cohésives (les liaisons) spécifiques à l'état métallique:

Pour tous les métaux, l`enthalpie molaire standard de vaporisation est beaucoup plus élevée que l`enthalpie molaire standard de fusion, ce qui indique que la différence énergétique entre l`état gazeux et l`état liquide (fondu) des métaux est beaucoup plus grande que celle d`entre l`état liquide et l`état solide;

L`enthalpie de vaporisation et, respectivement, de fusion ont des valeurs plus élevées dans le cas des métaux de transition que dans ceux des métaux de type **s** et **p**, les valeurs les plus élevées correspondant aux métaux des groupes 5A et 6A; ce fait semble lié à des forces cohésives

---

(1) Cf. table I.1.

(2) A l`exception du mercure.

(3) Dans le cas des métaux de transition l`évolution des valeurs $T_f$ est liée au nombre d`électrons participant effectivement aux liaisons (en période) et à la disponibilité des électrons de valence de participer aux liaisons (en groupe) cf. paragraphes I.2, III.

(4) L`énergie nécessaire pour passer une mole de substance de l`état solide à l`état liquide, en conditions standard, 298 K, 1 bar (annexe II) exprimée en KJ mol^{-1}.

(5) Le même pour le passage de l`état liquide à l`état gazeux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

plus fortes dans les réseaux cristallins des métaux de transition (en comparaison de celles présentes dans les réseaux des métaux de type **s** ou **p**).

Les métaux du groupe 1B (12)[1] ont des valeurs $\Delta_f H^0$ et $\Delta_{vap} H^0$ beaucoup plus élevées que les métaux du groupe 2B (11)[2]; par suite, les métaux du groupe 2B (11) ne manifestent pas, de ce point de vue, des propriétés de métaux de transition.

Donc, la conclusion générale qui s`impose est que les **forces cohésives,** fondées par des liaisons très fortes dans les réseaux des métaux sont encore présentes, en certaine mesure, en état fondu aussi, mais elles sont, dans la plupart, détruites en état gazeux. Autrement dit, on retrouve la remarque déjà faite selon laquelle l`état métallique proprement dit peut être associé seulement aux états solide et liquide des métaux.

I.1.4. Conductibilité électrique et thermique

La **conductibilité électrique** des métaux en état solide autant qu`en état fondu est très élevée, les métaux s`opposant en cela aux non-métaux, qui sont des isolants[3]. La conductibilité électrique des métaux (conducteurs électroniques) est d`environ $10^6$ fois plus élevée que celle des électrolytes (conducteurs ioniques); le coefficient de température est négatif dans le cas des métaux et positif dans ceux des électrolytes. Vers 0 K certains métaux présentent le phénomène de **supraconductibilité**, ils ne s`opposant guère au passage du courant électrique.

Table I.4. Métaux qui présentent supraconductibilité.

Groupe 2B	3B	4A	4B	5A
	Al			
Zn	Ga	Ti		V
Cd	In	Zr	Sn	Nb
Hg	Te	Hf	Pb	Ta
		Th		

Les différences observées entre les particularités des conductibilités électriques des métaux et des électrolytes suggèrent que dans les deux cas,

(1) Cu, Ag, Au ($(n - 1) d^9 ns^2$, n = 4, 5, 6).
(2) Zn, Cd, Hg ($(n - 1) d^{10} ns^2$, n = 4, 5, 6).
(3) Exception le graphyte (par exemple).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

non seulement les porteurs de charge, mais le mécanisme du transport également, sont différents.

Les métaux dont la conductibilité électrique (évaluée à l`aide des *résistivités*(1)), est la plus élevée sont l`argent, le cuivre, l`or, l`aluminium, le tungstène et le zinc; à l`autre extrémité se situent le mercure et le bismuth(2) (table I.5).

Table I.5. Résistivités des quelques métaux à 0 °C
(ρ 10^6 ohm cm)

Métal	Ag	Cu	Au	Al	W	Zn	Fe	Cr	V	Ba	Hg	Bi
$\rho \cdot 10^6$ (ohm cm)	1,47	1,69	2,44	2,63	4,91	5,75	8,8	13	20,09	60	94,07	101

La **conductibilité thermique** des métaux est également élevée et, de même façon que la conductibilité thermique des non-métaux, elle décroît à l`élévation de la température.

Wiedemann et Frantz ont établi, par voie expérimentale, que le rapport: conductibilité électrique/conductibilité thermique, à une température donnée, a la même valeur pour tous les métaux; cette observation expérimentale conduit à la conclusion selon laquelle les deux propriétés des métaux ont la même origine.

I.1.5. Propriétés optiques

Les métaux (à l'état cristallin) sont pratiquement totalement **opaques**; même sous forme de feuillets très minces ils ne permettent pas le passage de la lumière; d`içi, une autre propriété des métaux, **l`éclat métallique**, toutes les deux étant le résultat de leur grand *pouvoir réflecteur*. Généralement, ces propriétés sont caractéristiques seulement aux formes compactes (à l`exception du magnésium et d`alluminium, qui les conservent également en état finement divisé).

(1) La résistivité (ρ) représente la résistence opposée au passage du courant électrique par un conducteur ayant 1 m de longueur et une section de 1 mm^2, à la température de 0 °C; la conductivité est égale à 1 / résistivité (ohm^{-1} cm^{-1}).

(2) La conductivité du bismuth est toutefois beaucoup plus élevée que celles des isolants, où l`ordre de grandeur de la résistivité est de 10^{12} - 10^{20} ohm cm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etant donné que la majorité des métaux reflètent entièrement le spectre de la lumière visible ils ont une **couleur** blanche - argentée ou blanche - cendrée, sauf le cuivre et l`or, qui présentent une absorbtion sélective de la lumière visible.

En effet, le cuivre, absorbant sélectivement la lumière verte, apparaîtra coloré en rouge-jaunâtre (couleur complémentaire) et l`or, absorbant la lumière bleue, apparaîtra jaune.

A l`état finement divisé, les métaux, dans leur partie majeure, sont noirs ou cendrés; le cuivre et l`or conservent leurs couleurs à cet état également.

I.1.6. Propriétés mécaniques

La mesure des propriétés mécaniques des métaux est la résistance qu`ils opposent, à froid ou à chaud, à l`action d`une force[1] extérieure déformante statique ou dinamique. Le comportement des métaux à l`égard de ces forces est très différent, ainsi qu'on peut distinguer des métaux: dures, tendres, rigides, élastiques, plastiques, malléables, ductiles, tenaces, cassantes etc.

Les déformations provoquées par les forces extérieures peuvent être *elastiques* (réversibles, disparaissant dès que la force extérieure est éloignée) ou *plastiques* (permanentes, irréversibles).

La dureté est généralement associée à la possibilité pour les corps les plus durs de rayer les corps moins durs sans être rayés par eux, étant donc évaluée par la déformation permanente (du métal); la dureté est plus fréquemment exprimée par des valeurs rangeant de 1 à 10, selon l`échelle minéralogique de Mohs[2].

Comme tendance générale, les métaux situés aux extrémités des périodes sont moins durs (tendres) que les métaux situés vers le centre des périodes, les plus durs étant V, Nb, Ta, W, Re, Ir (quelques exemples dans le table I.6.).

---

(1) Par exemple, compression, traction, torsion etc.

(2) Echelle empirique, de 1 à 10, ayant comme étalons les minerais:

1: talc ($Mg_3(OH)_2\ (Si_4O_{10})$)
2: gypse ($CaSO_4\ 2H_2O$)
3: calcite ($CaCO_3$)
4: fluorine (CaF_2)
5: apatite ($Ca_5F(PO_4)_3$)
6: feldspath (aluminosilicate)
7: quartz (SiO_2)
8: corindon (Al_2O_3)
9: topaze
10: diamant

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table I.6. Duretés de quelques métaux (échelle de Mohs).

Dureté (échelle de Mohs	1	2	3	4	5	6	7
Métaux	Zn (1,1)	Bi (2,1) Al (2,75)	Cu	Be	Cr Mn Fe Ni	Rh	Ta W Os Ir V (7,5)

Les **déformations plastiques** (*malléabilité* - la possibilité de transformer le métal en feuilles; *ductilité* - transformation en fils etc.).

La malléabilité et la ductilité des métaux peuvent être augmentées à haute température[1]; par suite, les traitements mécaniques des métaux sont conduits à chaud (laminage, tréfilage)[2].

Les métaux étant, le même temps, malléables et tenaces, sont également ductiles; ceux qui ont seulement l`une de ces deux propriétés (malléabilité ou ténacité) ne sont pas ductiles.

En ordre décroissante, les métaux les plus malléables sont: Au, Ag, Pt, Cu, Sn, Pb, Zn, Al, Fe...

I.1.7 Propriétés magnétiques

Rappelons quelques *aspects qualitatifs* concernant le magnétisme des composés chimiques:

Le diamagnétisme est un phénomène *général*, attribuable au moment induit[3] dans les atomes par un champ magnétique extérieur. Cela se traduit par un *élargissement* des lignes de force du champ dans l`échantillon et par une *légère répulsion* hors d`un champ magnétique tel que celui produit dans l`entrefer d`un électro-aimant.

Le paramagnétisme est le réponse à l`action d`un champ magnétique sur les moments magnétiques permanents des atomes, qui peuvent être dus notamment à l`existence d`électrons découplés, et qui tendent à les aligner *dans sa propre diréction malgré à l`agitation thermique*. Contrairement

(1) Mais au-dessous de la température de fusion.
(2) L`élévation de la température est toutefois limitée en raison d`oxydation.
(3) Les atomes n`ayant pas du moment magnétique propre, tous les électrons étant couplés.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

au diamagnétisme constant, le paramagnétisme de spin varie donc en raison inverse de la température absolue (*loi de Curie*). Les lignes de force du champ *se resserrent* dans l'échantillon paramagnétique; cellui-ci est soumis à une *force attractive* se supperposant à la répulsion plus faible du diamagnétisme sousjacent.

Pour **n** électrons découplés **le moment paramagnétique** μ, évalué en *magnétons Bohr*[1] est donné par la relation

$$\mu=\sqrt{n(n+2)}\,\mu_B$$

Dans les composés **ferromagnétiques** (solides) les actions mutuelles entre les moments atomiques sont suffisament intenses pour coopérer à cet alignament, d'où l'existence d'une *aimantation spontanée* en l'absence d'un champ extérieur; concrètement, l'échantillon est *fortement* attiré par le champ. C'est le magnétisme du langage usuel.

Le ferromagnétisme est une propriété macoscopique qui ne puet se manifester que si le composé solide est paramagnétique (propriété submicroscopique). La transition du ferro au paramagnétisme intervient à une température critique T_C dite *température de Curie*.

Ils existent également des substances **antiferromagnétiques** dotées d'une température critique dite **température de Néel**[2].

Pour $T > T_N$ (exactement comme pour $T > T_C$ pour les substances ferromagnétiques) le comportament est paramagnétique.

Mais pour $T < T_N$, la susceptibilité décroit lorsque T décroit, contrairement aux composés ferromagnétiques.

Dans le cas des composés **ferrimagnétiques**, les actions mutuelles entre les moments magnétiques atomiques permanents conduit à leur arrangement antiparallèle (fig. I.1.c); le moment magnétique résultant étant non-nul[3] se produit, dans ce cas aussi, une aimantation spontanée, la susceptibilité dans un tel composé étant encore plus élevée que celle attendue si l'alignement des moments permanents aurait été de type ferromagnétique (parallèle).

Une autre forme de magnétisme rencontrée chez les métaux et leur composés est **le métamagnétisme**; dans ce cas les moments magnétiques permanents se disposent en hélice autour d'une axe de symétrie du réseaux cristallin.

---

(1) $\mu_B = eh/4\pi m_e = 9{,}27\ 10^{-24}\,JT^{-1}$ (ou Am^2); e et m_e: charge et masse de l'électron, h: constante de Planck.

(2) L. Neél, physicien français contemporain, prix Nobel de physique 1970.

(3) Les moments ayant des directions opposées sont en nombre inégal.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

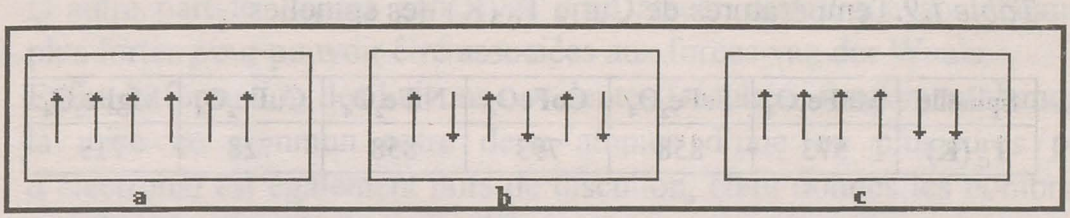


Figure I.1 Alignements spontanés des moments magnétiques atomiques permanents ; a) ferromagnétique; b) antiferromagnétique; c) ferrimagnétique.

Quelques observations:

- *le paramagnétisme* des métaux de type **d** est sensiblement plus élevé que celui des métaux de type **s** et **p** ; ce fait est, sans doute, essensiellement lié au spin des électrons découplés;
- *le paramagnétisme* des métaux de transition augmente sensiblement avec l`augmentation du nombre atomique; par exemple, dans la première série de transition le paramagnétisme s`élève de scandium à manganèse; les métaux situés aprés le manganèse (Fe, Co, Ni) sont *ferromagnétiques;*
- on peut obtenir *des alliages ferromagnétiques* à partir des métaux qui ne présentent pas cette propriété (par exemple MnSb, MnBi, Cu_2MnAl);
- sont également *ferromagnétiques* certains lanthanoïdes (Eu, Gd, Tb, Dy, Er) et les uns des leurs alliages avec des éléments sans moment magnétique permanent (C, Si, Al).

Table I.7. Températures de Curie; T_C(K) des quelques métaux ou alliages ferromagnétiques

Métal (alliage)	Fe	Co	Ni	Gd	Eu	MnSb	MnBi	Cu_2MnAl
T_C(K)	1,043	1,348	631	19	15	587	630	710

- Sont *antiferromagnétiques* le chrome métallique, le manganèse, certains alliages de Cr, Mn, Fe, Co, Ni et certains oxydes mixtes etc;

Table I.8. Températures de Néel; T_N (K) des quelques substances antiferromagnétiques

Substance	Mn	Cr	MnO	FeO	CoO	NiO	Cr_2O_3	MnS	FeF_2	$FeCl_2$	$FeCO_3$
T_N (K)	100	308	116	198	291	525	307	160	79	24	35

- *le ferrimagnétisme* est caractéristique aux oxydes mixtes du type spinelle, ayant la formule génerale $M^{II}Fe_2O_4$, M = Fe, Ni, Mn, Zn etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Table I.9. Températures de Curie T_C (K) des spinelles

Spinelle	$MnFe_2O_4$	$FeFe_2O_4$	$CoFeO_4$	$NiFe_2O_4$	$CuFe_2O_4$	$MgFe_2O_4$
T_C (K)	573	858	793	858	728	713

- *le métamagnétisme* se manifeste dans le cas des lanthanoïdes, des certains alliages à base de manganèse ($MnAu_3$, MnAs) et des certains sels de fer ou de manganèse, dans un domaine limité de température; par exemple, le dyprosium est métamagnétique seulement entre 85 et 179 K; à une température plus élevée le comportement est paramagnétique.

Noter que les *transitions* ferro-para, ferri-para, antiferro-para, méta-para intervenant aux températures critiques (T_C, T_N) peuvent être accompagnées par des discontinuités des autres propriétés également (capacité thermique, par exemple), mais elles ne modifient pas la structure cristalline du métal (ou du composé métallique concerné).

En somme les propriétés magnétiques ferro; ferri, méta, antiferromagnétisme sont caractéristiques aux *réseaux cristallins* de type métallique, autrement dit à *l`état métallique* et pas aux atomes métalliques.

En conclusion:

Les propriétés fondamentales de *l`état métallique* ont un degré de spécificité assez élevé. Soulignons toutefois la variation de ces propriétés entre des très larges limites; par conséquence, le caractère métallique n`est pas déterminé par l`une ou l`autre des propriétés ci-dessus, mais par leur *ensemble.*

Bien entendu il n`y a pas une opposition tranchée entre les métaux et les non-métaux, mais **une évolution** et **un passage progressif**, via les semi-métaux, de l`un à l`autre. Très fréquemment, certaines discontinuités dans les constantes physiques ne sont pas l`indice d`un changement brutal du type de liaison, mais plutôt d`un changement de type structural.

Par exemple, le sodium, bien que catalogué sans doute comme métal, a des propriétés mécaniques médiocres et le graphite, non-métal, conduit bien le courant électrique.

En tout cas, l`ensemble des propriétés physiques des métaux conduit à la conclusion que l`état métallique est fondé sur un *type spécial* de liaison, **la liaison métallique**.

En effet, dans un réseau métallique contenant des atomes identiques, une liaison de nature électrostatique (donc ionique) ne semble pas du tout réalisable.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

D`autre part les forces cohésives d`un réseau métallique sont beaucoup plus fortes pour pouvoir être associées aux forces van der Waals.
Enfin, la formation des liaisons covalentes (résultées fondamentalement de la mise en commun entre deux atomes d`une ou plusieures paires d`électrons) est également hors de discution, étant donnés les nombres de coordination des réseaux métalliques.

Tout **modèle** de la liaison métallique doit justifier, au moins qualitativement, les caractéristiques essentielles des métaux; les tendances générales de ces caractéristiques (propriétés fondamentales de l`état métallique) semblent liées à la compacité et à la mobilité des électrons; les différences spécifiques qui se manifestent entre les limites de ces tendances générales semblent liées aux structures électroniques, rayons atomiques et types structureaux, différents d`un métal à l`autre.

I.2 La liaison métallique

On peut distinguer plusieurs étapes dans la construction du modèle actuel de la liaison métallique.

I.2.1 Modèle de Drude et Lorentz (1905)

Est connu aussi sous le nom de **"Modèle des électrons libres"** étant donné que, ayant comme point de départ certaines propriétés générales des métaux:

- la conductibilité électrique élevée, décroissant avec la température;
- la conductibilité thermique;
- l`effet photo-électrique et thermo-électrique;
- la différence entre l`énergie d`ionisation et celle d`extraction électronique à l'état solide,

Drude et Lorentz ont supposé que, dans un réseau métallique, les électrons de valence des atomes (dont le potentiel d`ionisation est peu élevé) étaient totalement délocalisés dans tout le volume du métal. Le réseau métallique étant considéré un cristal parfait[1], formé de charges positives (résidus atomiques) situées aux noeuds du réseau, les électrons de valence, délocalisés, peuvent se déplacer librement entre ces noeuds, tel un nuage (ou gaz)

(1) Sans défauts (paragraphe II).

BIBLIOTECA CENTRALA UNIVERSITARA BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

électronique. Ce *gaz électronique* crée ainsi une sorte de *liaison communautaire* entre tous les ions fixés au noeuds du réseau (ce qui peut justifier la compacité des métaux).

Soulignons *les prémisses* du modéle de Drude.et Lorentz.

- Le gaz électronique a le comportement d`un *gaz parfait* respectant les lois de la statistique classique [1] et de la théorie cinétique des gaz[2].
- En l`absence d`un champ électrique les déplacements des électrons ont lieu en tous sens, de façon incohérente[3]; en présence d`un champ électrique, un déplacement d`ensemble des électrons (de l`ordre de $0,1 mms^{-1}$) en sens inverse du champ (les électrons portant une charge négative) se superpose à l`agitation désordonnée des électrons et se poursuit de façon permanente si les électrons peuvent se déplacer dans un circuit fermé. C'est *le courant électrique.*
- Les électrons délocalisés ne peuvent pas quitter le bloc de métal car il est entouré d`une *barriére de potentiel* repoussant les électrons arrivant à la surface. Cette barriére peut toutefois être franchie si on donne suffisamment d`énergie aux électrons, soit en chauffant le métal (*effet thermo-électronique*) soit en éclairant le métal avec des photons d`énergie convenable (*effet photo-électrique*).
- *La cohésion* du réseau métallique est assurée par l`attraction électrostatique entre les ions positifs, situés aux noeuds du réseau, et le gaz électronique.

Ce modéle de Drude et Lorentz qui assimile, en somme, les électrons de valence des métaux à des particules se déplaçant librement dans une boîte (le bloc de métal) explique donc bien *qualitativement* les principales propriétés des métaux.

Ainsi, selon ce modéle, la conductibilité électrique et thermique, les effets accompagnés d`émission d`électrons, les propriétés optiques sont déterminées par la mobilité des électrons de valence formant le gaz électronique; pour des propriétés comme la compacité, la dureté, la plasticité responsables sont les ions positifs occupant les noeuds réticulaires.

Quantitativement, ce modéle est moins satisfaisant. A coté de quelques résultats convenables (par exemple le calcul de la conductivité d`un métal univalent) le modéle est, sur certains points, un échec complet.

---

(1) La loi de distribution Maxwell - Boltzmann.

(2) Dans les termes de la théorie cinétique des gaz les dimensions des particules et leurs interactions sont supposées négligeables, en dehors des chocs élastiques entre elles et sur les parois du récipient.

(3) Se soumettant exclusivement à l`agitation thermique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le "gaz électronique" n`étant pas un gaz parfait, il n`apporte aucune contribution à la capacité thermique du métal[1]; les électrons de valence respectent la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann seulement aux températures trés élevées[2].

I.2.2. Modéle de Sommerfeld (1928)

Ce modéle est l`application au modéle de Drude et Lorentz des postulats de la mécanique quantique.

Prémisses du modéle de Sommerfeld :

- Les états énergétiques des atomes composant un réseau métallique et ceux des atomes libres (isolés) sont différents; les différences sont mineures pour les électrons intérieurs (*de coeur*) et notables pour les électrons *de valence* (nommés également électrons de conduction).

- Les niveaux énergétiques de valence (quantifiés) sont communs aux tous les atomes; les électrons de conduction remplissent, par valeurs croissantes, ces niveaux de la boîte de potentiel que constitue le bloc de métal, à raison de deux électrons à spins antiparallèles par état (principe de Pauli).

- Le niveau occupé le plus élevé (à 0 K) est le *niveau de Fermi* et l`énergie correspondante est *l`énergie de Fermi*(E_F).

- La probabilité d`occupation, P (E) d`un niveau d`énergie E est déterminée par la loi de distribution statistique de *Fermi - Dirac* (figure I.2).

$$P(E) = (1 + \exp\frac{E-E_F}{kT})^{-1} \quad (3)$$

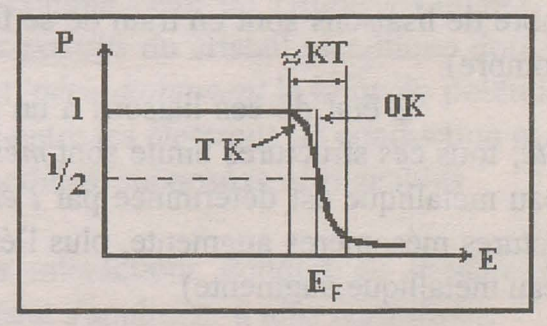


Figure I.2

Probabilité d`occupation P(E) d`un niveau d`energie E.

(1) Avec trois degrés de liberté par électron, l`apport supplémentaire du gaz électronique "idéal" à la capacité thermique du métal devrait être 3/2 R; en réalité il est nul.

(2) L`énergie des électrons à 0 K est équivalente à l`énergie d`agitation thermique à environ 34.000 $^0$C; par suite, l`augmentation modérée de la température n`aura aucun effet sur l`énergie du "gaz électronique".

(3) T(K), k = constante de Boltzmann (annèxe II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- à 0 K: P(E) = 1 (certitude) jusqu`à l`énergie de Fermi et P(E) = 0 au - dessus;
- à TK : un très petit nombre d`électrons sont concernés par l'élévation de la température.

Par suite, à T K seulement les électrons proches du niveau de Fermi sont concernés par une élévation de la température, ce qui justifie la contribution négligeable des électrons à la capacité thermique des métaux.

Donc, à l`aide du modéle de Sommerfeld on peut justifier la capacité thermique des métaux et l`absence d`un paramagnétisme très élevé (la majorité des électrons étant couplés).

Mais ce modéle ne justifie pas les différences entre les conducteurs métalliques, les semi-conducteurs et les isolants.

I.2.3. Modèle de Pauling (modèle du lien de valence)

Ce modèle assimile la liaison métallique à une soit dite *"liaison covalente délocalisée"*, en traitant la délocalisation des électrons de valence dans les termes du phénomène de **résonance**(1).

Ainsi, selon ce modèle, entre les électrons voisins du réseau métallique s`établissent des *liaisons à deux électrons* (paires liantes) *non-localisées* et *non-orientées*. Autrement dit, une telle liaison ne lie pas de façon stable deux atomes donnés, mais ces liaisons se forment et se rompent entre des atomes voisins dans toutes les directions du réseau (pendant qu`un certain nombre de lisaisons sont en train de se former, le même nombre sont en train de se rompre).

L`état de ces liaisons à un moment donné représente une *structure limite;* tous ces structures limite sont *mésomères* (en résonance) et *la stabilité* du réseau métallique est déterminée par *l`énergie de résonace* (plus le nombre des structures mésomères augmente, plus l`énergie de résonance, donc la stabilité du réseau métallique augmente).

Prenons, par exemple, les *alcalins* (un électron dans la couche de valence, réseau cristallin cubique centré, nombre de coordination 8).

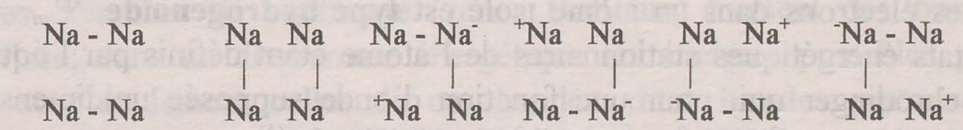
Compte tenu du nombre de coordination (chaque atome *doit former le même temps huit liaisons* avec ses voisins), et de la possibilité réele d`un atome donné de former *une seule* paire liante, il en resulte qu'une telle liaison occupera, successivement, les huit positions du premier voisinage de l`atome concerné. Autrement dit, dans le réseau d`un alcalin,

(1) A la manière proposée par le modèle du lien de valence dans le cas des liaisons multiples délocalisées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

au chaque paire liante correspondent huit structures mésomères.
Le nombre des structures mésomères possibles peut être, théoriquement, augumenté, si on addmet l`existance de certaines structures *non - synchronisées*(1) (supposant une partielle ionisation des atomes).

Par exemple, dans une séquence du réseau formée de quatre atomes on a deux structures mésomères synchronisées et quatre non-synchronisées.



Dans le cas des métaux *alcalino-terreux* (groupe 2A, donc deux électrons de valence, coordinance 12) la stabilité des réseaux doit être selon ce modèle, plus élevée que dans le cas des alcalins, en raison d`augmentation du nombre des structures mésomères possibles.

Le modèle de Pauling propose également une correspondance entre *l`énergie* (la force) de la liaison métallique et le nombre des électrons qui participent *effectivement* à la formation des liaisons, nombre dit **valence métallique**.

I.2.4. **Modéle des bandes** (Bloch - Brillouin,1930)

Le modéle de Sommerfeld, comme celui de Drude - Lorentz, ne prend pas en compte les *ions positifs* du cristall métallique dont *les plans réticulaires* cloisonnent *périodiquement* la boîte de potentiel. Autrement dit, les interaction entre les électrons de conduction et les cations sont, dans les deux modèles, supposées négligeables.

La prise en compte de ces interactions conduit au *modéle des bandes*, modèle qui, en fait, peut s'appliquer à *tous les solides*.

Prémisses du modèle des bandes:
- Les ions positifs (résidus atomiques) occupant les noedus d`un réseau métallique, sont générateurs d`un **champ électrique périodique**(2) qui perturbe les états énergétiques des électrons, notamment les états énergétiques

(1) En s`opposant aux structures synchronisées, ou l`électroneutralité des atomes est conservée.
(2) Issu de la répétition *périodique* des plans réticulaires formés par ces ions.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des électrons de valence (de conduction); ces électrons ont la capacité de satisfaire la déficience de charge de tous les ions, sans être particulièrement liés à aucun d`eux, étant donc *quasi-libres*.

- La fonction d`onde qui décrit le déplacement des électrons dans un champ périodique est **un fonction de type Bloch:** $\Psi_x = e^{ikx} Uk(x)$ (1) reliée aux ses caractéristique spatiales(2). et. énergétiques(3) par la relation $d^2\Psi/dx^2 + 8\pi^2 m/h^2(E - V)\Psi = 0$.

Rappelons que la fonction d`onde correspondant aux états énergétiques des électrons dans un atome isolé est **type hydrogenoïde,** $\Psi_{at} = e^{ikx}$, les états énergétiques stationnaires de l`atome étant définis par l`équation de Schrödinger qui, pour une fonction d`onde supposée unidimensionnelle, $\Psi_{at}(x)$, est: $d^2\Psi/dx^2 + 8\pi^2 m/h^2(\mathrm{E} - \mathrm{V})\,\Psi = 0$ (4).

La densité de charge correspondant à une telle fonction(5) est maximale à la proximité du noyau atomique et diminue exponentiellement avec la distance (x) du noyau, ayant donc la tendence de *s'annuler* (fig.I.3.a.).

Dans le cas d`un réseau métallique, grace au champ périodique crée par les ions positifs, *la densité de charge* $\Psi_R^2(x)dx$, correspondant à la fonction $\Psi_R(x) = \Psi_{at}(x)\,\mathrm{Uk(x)}$ *ne s'annule pas*, ce qui vient de justifier le caractère *quasi-libre* des électrons de valance (fig.I.3.b.).

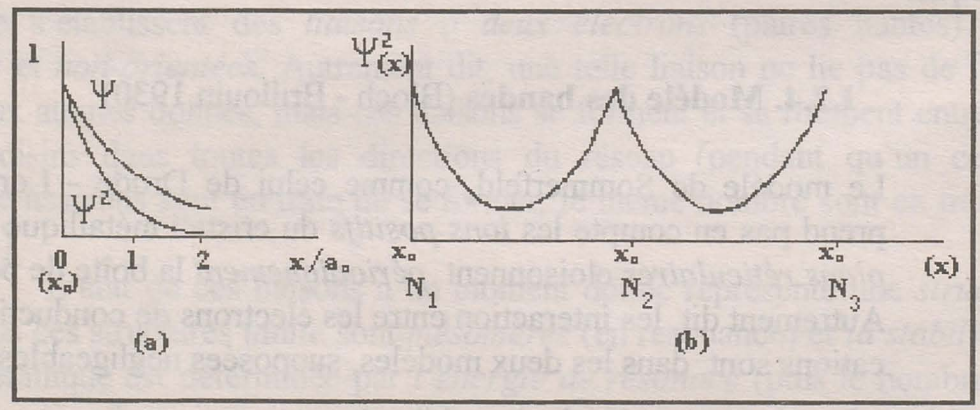


Figure I.3.a,b

a) Representation de la fonction d`onde de l`atome d`hydrogène

(1) Ψ_x : fonction unidimenssionnelle; U(x): le potentiel périodique;
k : le nombre d`onde, $k = \frac{2\pi n}{a}$ (n: nombre entier, a: constante réticulaire).
(2) Coordonnées x, y, z.
(3) Énergie totale (E), énergie potentielle (V).
(4) Pour une fonction d`onde tridimensionnelle, $\Delta\Psi + 8\pi^2 m/h^2(\mathrm{E} - \mathrm{V})\Psi =$, Δ (opérateur de Laplace) $= \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$.
(5) La probabilité linéaire (étant donné que la fonction d`onde est supposée unidimensionnelle), $dP_x = \Psi^2(x)dx$ la densité de charge, $\Psi^2_{(x)} = dP_X/dx$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dans son état fondamental; graphes $\Psi_{at}(x) = f(x)$ et $\Psi_{at}(x) = f(x)$ ramenés à l`unité pour x = 0.
b) Graphe $\Psi_R(x) = f(x)$ pour une fonction d`onde de type Bloch (x_0: positions des noyaux atomiques N_1, N_2, N_3,...).

Donc, le spectre énergétique des électrons de valence (continuel si les électrons seraient complètement libres) est discontinuel dans le cas des électrons soumis à l`action du champ périodique crée par les ions positifs; dans un tel spectre les domaines de continuité (zones Brillouin) forment des **bandes de largeur finie**; dans un diagramme énergétique les énergies possibles pour les électrons sont seulement celles de ces bandes, dites **bandes permises.** Ces bandes sont séparées par des bandes énergétiquement *inaccessibles* pour les électrons, dites **bandes interdites.**

Les bandes permises sont constituées, en fait, par un très grand nombre de *niveaux énergétiques* dont la proximité permet le passage possible des électrons de l`un à l`autre.

Une justification intuitive du mécanisme de formation des bandes permises et interdites peut être donnée dans le cadre du **modèle des orbitales moléculaires.**

Rappelons que dans un atome les électrons sont répartis sur des niveaux d`énergie bien définis (orbitales atomiques 1s, 2s, 2p ...) si nous approchons deux atomes de lithium, par exemple, à proximité l`un de l`autre, il y a formation de deux orbitales moléculaires (l`une, liante et l`autre, anti-liante), suscceptibles d`accueillir chacune deux électrons (doublet liant pou Li_2).

Le processus peut se poursuivre. La réunion de trois atomes donne naissance à trois orbitales moléculaires (liante, non-liante et anti-liante) etc.
La formation d`un cristal (hypothétique) unidimensionnel avec $N \approx 10^{23}$ atomes ($\approx$ 1 mole)(1) donne naissance à N orbitales moléculaires d`énergies très voisines(2) (en raison de la grandeur de N). Se forme ainsi une **bande permise** (fig. I.4).

(1) Hypothèse admissible en raison de la compacité des réseaux métalliques (10^{22} - 10^{23} atomes/cm^3 réseau).
(2) Ecart énergétique entre les niveaux de la même bande : 10^{-22} - 10^{-23} eV.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

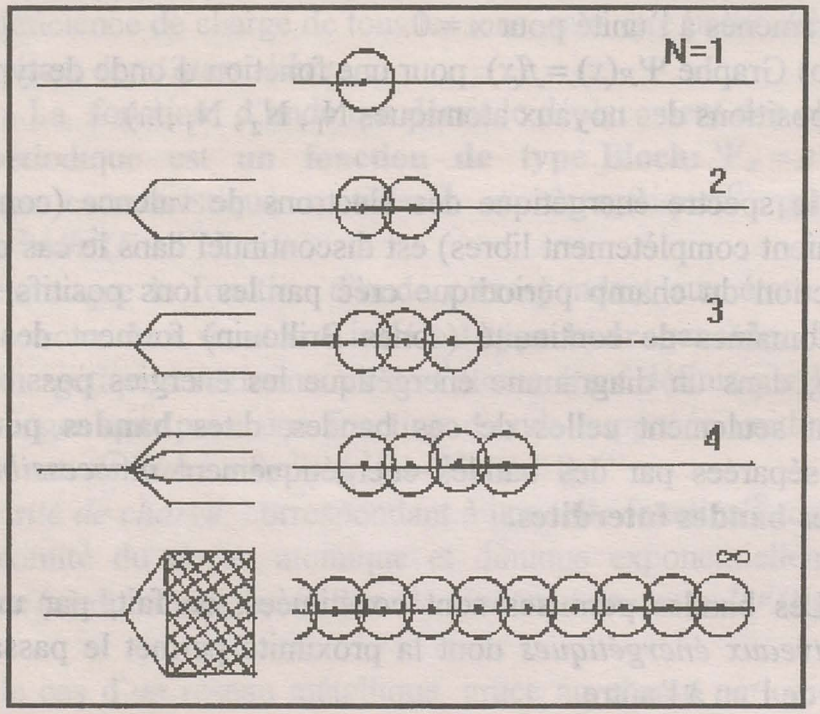


Figure I.4.
Formation d`une bande permise de N orbitales par l`addition successive de N atomes.

Ce passage progressif de N atomes séparés à un assemblage de N atomes formant un cristal peut s`illustrer par un diagramme E = f(r) (**r** distance séparant les atomes) qui montre bien *l`élargissement* des niveaux atomiques et les bandes permises et interdites à la distance d`équilibre $\mathbf{r}_0$ (fig. I.5.).

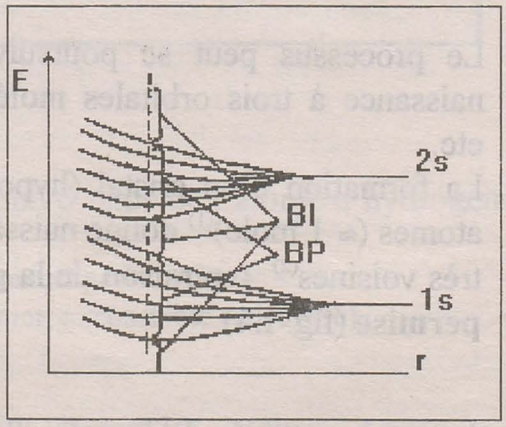


Figure I.5.
L`énergie des électrons (E) portée en fonction de la distance internucléaire (**r**); en pointillés, la distance dans le cristal réel ($\mathbf{r}_0$) (le cas d`un cristal hypothétique unidimensionnel de lithium).

Donc, dans le cas du lithium ($1s^2\ 2s^1$) les N atomes associés dans le cristal donnent une bande permise par l`élargissement du niveau 1s et une

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

autre par l`élargissement du niveau 2s, chacune de ces bandes étant formées par N niveaux énergétiques susceptibles d`accuiellir 2N électrons.

Les résultats obtenus dans le cas d`un cristal hypothétique unidimensionnel s`appliquent également à un réseau métallique *tridimensionnelle*.

En conclusion, dans un cristal métallique les **bandes permises** sont en nombre égal au nombre des niveaux énergétiques des atomes isolés; chaque bande permise contient *Nx* **niveaux énergétiques** extrêmement *proches* (N: nombre d`atomes du cristal, x: nombre d`états dégénérés du niveau atomique concerné [1]) susceptibles d`accueillir 2 Nx électrons.

A cet égard on doit faire quelques *remarques* importantes:
- *la largeur* d`une bande permise (issue de l`élargissement du niveau atomique correspondant) est liée à *l'écart énergétique* des orbitales moléculaires (liantes, non-liantes et anti-liantes) issues de la *combinaison linéaire* des orbitales atomiques respectives;
- cet écart est fonction du degré de *recouvrement* des orbitales atomiques qui se combinent linéairement (qui, à son tour, est fonction de la distance internucléaire et de l`orientation des orbitales atomiques).

Dans le cas des bandes permises issues des niveaux atomiques intérieurs, ce recouvrement est très faible (plus les niveaux atomiques sont proches du noyau, plus le recouvrement diminue), ainsi que les bandes permises intérieures sont très étroites (de plus en plus étroites au fur et à mesure qu`on s`éloigne de la bande permise de l`énergie la plus élevée); les bandes interdites qui séparent ces bandes permises suivent une tendance contraire. Les énergies des électrons remplissant les bandes permises intérieures sont virtuellement les mêmes que celles correspondantes dans les atomes isolés.

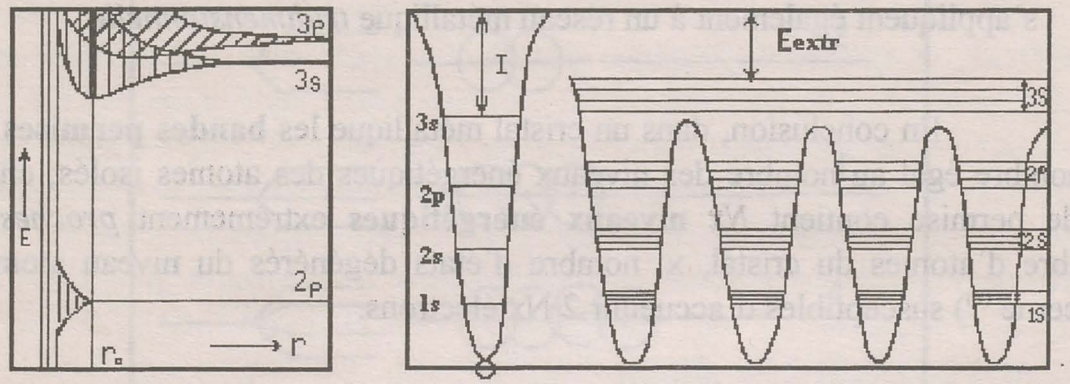
Dans le cas de la bande permise occupée d`énergie la plus élevée, le recouvrement des orbitales atomiques d`origine est notable. C`est **la bande de valence**. Les énergies des électrons qui l`occupent rangent dans un intervalle relativement large, d`où *la largeur* de la bande. En raison de leur largeur, les bandes permises (occupées ou vides) ayant les énergies les plus élevées peuvent, en certains cas [2] se *superposer* partiellement.

(1) Les orbitales p sont triplement dégénérées, les orbitales d quintuplement dégénérées, les orbitales f sept fois dégénérées.

(2) Métaux alcalins (groupe 1 A) et alcalino-terreux (groupe 2A), par exemple.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les tendances ci-dessus présentées sont illustrées dans les figures I.6.a,b. pour le cas d`un réseau de sodium.



a) b)

Figure I.6. Bandes permises dans le réseau du sodium (E, énergie; **r** distance internucléaire).
a) recouvrement partial des bandes;
b) comparaison atome isolé - réseau métallique.

Observons (fig. I.6.b.) que les électrons intérieurs, *localisés* aux atomes respectifs ne peuvent pas migrer d`un atome à l`autre (les niveaux énergétiques intérieurs des atomes voisins étant séparés par *des barrières de potentiel);* par suite, ces électrons ne participent pas à la formation de la liaison métallique (restent *électrons de coeur*).

La bande de valence est située *au-dessus* de cette barrière de potentiel; les électrons la occupant peuvent se déplacer *librement* d`un atome à l`autre; ils sont donc **délocalisés**, cette délocalisation étant responsable de la formation de la liaison métallique.

Observons également que pour un métal donné *l`énergie d`ionisation*(1) est supérieure à *l`énergie d`extraction* électronique(2).

(1) L'énergie d`ionisation (I) est l`énergie associée au procès $M_{(g)} \rightarrow M_{(g)}^{+} + e^{-}$.
(2) L'énergie d`extraction (E extr ) est l`énergie nécessaire por extraire un électron du métal à l`état solide (réseau métallique).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En conclusion, la liaison métallique représente un type particulier de liaison chimique, dont les traits caractéristiques (responsables pour les propriétés fondamentales de l`état métallique) sont:

- La liaison métallique est **délocalisée**, ce qui justifie la coordinence élevée (et, par suite, la compacité des réseaux métalliques).
- Elle est **non-saturée**, ce qui justifie la conductibilité électrique des métaux.
- Enfin, la liaison métallique manque de directivité, autrement dit, elle est *non-orientée*, ce qui justifie la plasticité des métaux.

I.2.5. Conducteurs, semi-conducteurs, isolants dans les termes du modèle des bandes

Rappelons que, dans un réseau métallique, le nombre des bandes permises est égal au nombre des niveaux énergétiques atomiques (dont l`élargissement détermine la formation des bandes permises), les électrons de valence (de conduction) occupant la bande permise d`énergie la plus élevée **(bande de valence)**.

Ainsi, dans le cas du lithium, par exemple, les N atomes associés au cristal donnent la bande permise 1s (contenant N niveaux complètement occupés par 2N électrons) et la bande de valence 2s contenant également N niveaux susceptibles d`accueillir 2N électrons, mais seulement à demie remplie(1).

Dans le cas du sodium on a les bandes permises interieures, complètement remplies: 1s (2N électrons), 2s (2N électrons), 2p (6N électrons) et la bande de valence, 3s, toujours à demi remplie (N niveaux, N électrons).

Généralement, dans le cas d`un *métal alcalin* (groupe 1A) la bande permise ns(1) est seulement *à demi remplie*(2). Le niveau de Fermi est situé à mi-hauteur de la bande (à 0 K). Si on soumet des lors l`échantillon de métal alcalin à un champ électrique, les électrons de la bande incomplètement remplie vont pouvoir occuper des états d`énergie disponibles dans la bande et vont pouvoir de ce fait subir un *déplacement* d`ensemble se traduisant par une **conductibilité électrique.**

Autrement dit, les N/2 niveaux occupés de la bande permise ns forment **la bande de valence** et les autres N/2 niveaux forment **la bande de conduction** d`un métal alcalin (fig. I.7.a).

---

(1) n = numéro de la période.

(2) En raison des configurations électroniques (Li: $1s^2\ 2s^1$; Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6 3s^1$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observons donc que pour les métaux alcalins la bande de valence et la bande de conduction appartiennent à la même bande permise, leur *écart énérgetique* étant, par suite, pratiquement *nul*[1].

S`il s`agit d`un métal alcalino-terreux, le magnésium, par exemple ([Ne]$3s^2$) la bande permise (3s) est complètement remplie, donc elle est entièrement bande de valence; la bande de conduction sera la première bande permise vide (3p), qui *recouvre* partiellement la bande de valence (I.7.b).

Dans ce cas le niveau de Fermi est située entre la dernière bande permise pleine et la première bande permise vide, *la largeur de la bande interdite* les séparant étant, dans ce cas aussi (en raison du partiel recouvrement) pratiquement *nulle*.

En somme, dans le cas des métaux (**conducteurs électroniques**) la *séparation énergétique* entre la bande de valence et la bande de conduction est *faible ou nulle*, les raisons étant:

- soit la bande de conduction et la bande de valence sont parties de la même bande permise, incomplètement remplie[2];
- soit la bande de conduction (première bande permise vide) recouvre partiellement la bande de valence (dernière bande permise pleine)[3];
- soit la bande interdite séparant la bande de conduction (vide) de la bande de valence (complètement remplie) est très étroite[4].

Ces tendences sont illustrées dans la figure I.7.

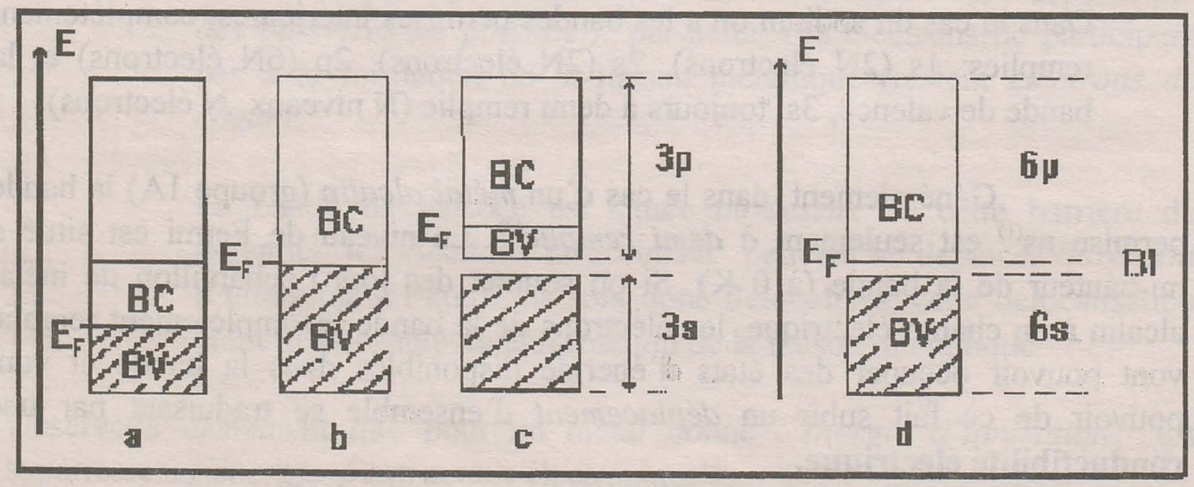


Figure I.7. Bandes de valence (B_V) bandes de conduction (B_C) bandes interdites (B_I), niveaux Fermi (E_F)
a) Na; b) Mg; c) Al; d) Hg

* (1), (2), (3) et (4) - à la page 29.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarque:
Les métaux 1A (les alcalins) et 1B (Cu, Ag, Au) ont, les deux groupes, la bande permise d`énergie la plus élevée seulement mi-remplie, toutefois, la conductibilité électrique des métaux 1B est beaucoup plus élevée que celle des métaux 1A, en raison de compacité des réseaux[5].

Noter que la largeur des bandes permises et interdites est généralement, pour tous les solides cristallins (métaux, non-métaux et semi-métaux) une conséquence de la compacité du réseau, déterminée, a son tour, par le type structural (mode d`empilement), donc coordinance) et par les volumes atomiques.

Si, par exemple, la bande de valence est totalement *remplie* (donc elle ne peut pas contribuer à une conduction électrique) et la distance séparant cette bande pleine de la première bande permise supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c`est-à-dire la *largeur* de la bande interdite $E_g$ (dite souvent gap) est *notable*, c`est le cas des *isolants*.

Les *non-métaux* à l`état solide (cristallin) sont, généralement (sauf pour des très rares exceptions[6]), des isolants.

Certains éléments peuvent, suivant leurs structures à l`état solide, présenter ou non des propriétés de conduction électrique[7].

Pour la grande majorité des non-métaux (dont les réseaux sont, rappelons-le, moins compacts) on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d`énergie la plus élevée (bande de valence).
Les électrons la remplissant n`arrivent pas à franchir la bande interdite[8], *très large* séparant la bande de valence de la bande de conduction (première bande permise vide), donc le non-métal concerné (tel le diamant ou le soufre) n`a pas des propriétés de conduction, il est *isolant*.

---

(1) Rappelons que l`écart entre les niveaux énergétiques appartenant à la même bande permise est 10^{-22} - 10^{-23} eV.
(2) Par exemple Na, Al, Ag, W.
(3) Par exemple Zn.
(4) Par exemple Hg.
(5) Dans le cas des métaux 1B les rayons atomiques sont plus courtes donc les réseaux sont plus compacts et la densité électronique plus élevée.
(6) Par exemple le silicium à température élevée est conducteur.
(7) $C_{diamant}$: isolant, $C_{graphyte}$: conducteur. P_{rouge}: isolant, P_{noir}: conducteur. Justification: le graphyte et le phosphore noir ont des structures feuilletées (graphyte, feuillets parallèles, P_{noir}, feuillets plissés), avec des électrons non utilisés en liaisons.
(8) A moins d`appliquer une très forte tension (décharge disruptive).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un cas intermédiaire est celui des **semi-conducteurs** tels le silicium, (non-métal) et le germanium (semi-métal) (colonne 4B). Ces sont, en principe, des isolants, car on peut établir que dans leur cas également, les quatre électrons de la couche de valence occupent *complètement* la bande permise d'énergie la plus élevée[1]. Mais, dans ce cas, la largeur de la bande interdite (E_g), séparant la bande de valence de la bande de conduction est *faible*.

Il en résulte que les semi-conducteurs, *isolants à 0 K* deviennent *conducteurs lorsque la température s'élève*, par passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Cette conductibilité qui *augmente* avec la température, contrairement aux métaux, est dite **conduction intrinsèque** du semi-conducteur[2].

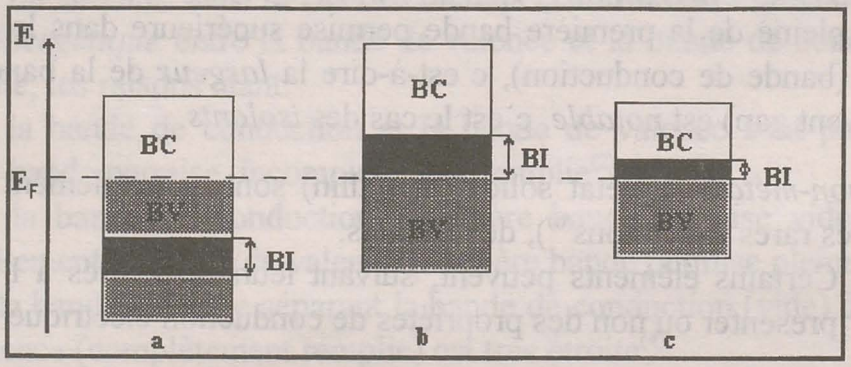


Figure I.8. Bandes de valence (B_V), bandes de conduction (B_C), bandes interdites (B_I), niveaux de Fermi (E_F) dans les cas des: a)conducteurs (métaux); b) isolants; e) semi-conducteurs.

Noter, par exemple, dans la groupe 4B, l'évolution du type non-métallique au type métal, en accord avec la variation des électronégativités des élements (table I.10).

Table I.10. Valeurs E_g (écart énergétique bande de conduction - bande de valence) dans le groupe 4B.

	$C_{diamant}$	Si	Ge	Sn	Pb
E_g	5,2	1,1	0,7	faible ou nulle	
	non-métal isolant	non-métal semi-conducteurs	semi-métal	métaux conducteurs	

(1) Le silicium cristallise avec la structure du diamant, chaque atome etant entouré tétraédriquement de quatre atomes.

(2) Rappelons les ordres de grandeur des résistivités:
Métaux: 10^{-7} ohm m; isolants: 10^{14} -10^{22}; semi-conducteurs: 10^{-2} - 10^{9}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il est possible de diminuer fortement la résistence intrinsèque d`un semi-conducteur en lui incorporant une dose très faible *d`impurétes* (environ 1 atome impureté pour 10^5 atomes semi-conducteur). Cette addition délibérée est appelée **dopage** du semi-conducteur. On a deux possibilités de dopage:

a) Si nous incorporons au réseau du silicium *pur* une très faible dose d`atomes du groupe 5B (phosphore ou arsenic par exemple).

- Ces atomes (possèdant cinq électrons dans leur couche de valence, *un de plus* que le silicium) vont s`unir aux atomes de silicium avec quatre électrons.
- La bande de valence du silicium sera ainsi complètement remplie et l`ensemble des électrons restants (un électron pour chaque atome 5B) donnera naissance à une *étroite*(1) bande d`énergie, dite **bande d`impuretés**, située *juste-au-dessous* de la bande de conduction du silicium.
- Il suffit donc d`une *très faible* énergie pour faire passer les électrons de la bande d`impurétes dans la bande de conduction du silicium; la bande d`impuretés, contenant des niveaux énergétiques **donneurs**, joue ainsi le rôle de la bande de valence dans un conducteur.

Cette **conduction extrinsèque** est dite de **type N**, car les *porteurs majoritaires de charge* sont *négatifs* (électrons).

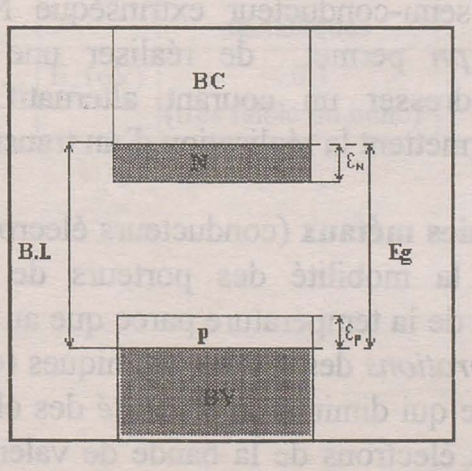


Figure I.9.
Traduction des dopages N et P dans le modèle des bandes.
(B_V, B_C, B_I: bande de valence, de conduction et interdite du semiconducteur pur; P: niveaux accepteurs, N: niveaux donneurs dans le semiconducteur dopé).

b) Il se produit un **phénomène symétrique** lorsque l`on introduit dans le réseau du silicium des impuretés du groupe 3B (bore, indium etc).

(1) En raison de la faible concentration des impuretés dans le réseau du semi - conducteur.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Il manque un électron pour que ces atomes soient liés de façon normale aux atomes de silicium voisins, autrement dit chaque atome 3B incorporé dans le réseau du silicium présente un **trou** (déficit de charge).

◆ Ce trou est comblé par un électron provenant d`un atome de silicium qui devient ainsi porteur de trou. Ce trou se déplace donc ainsi de proche en proche dans le réseau.

◆ On peut établir, là encore, que cela correspond à la création d`une *bande énergétique étroite vide*, située *juste au-dessus* de la bande de valence (pleine) du silicium.

◆ Cette bande d`impuretés peut accepter facilement des électrons provenant de la bande de valence du silicium. Autrement dit, la bande d`impuretés, formée par des **niveaux accepteurs**, joue le rôle de la bande de conduction d`un conducteur métallique.

Cette conduction est dite du **type P**, car les porteur majoritaires de charge sont positifs. (fig. I.9).

La *conductibilité électrique* d`un semi-conducteur est donnée par la relation:

$$\sigma = n_n q \mu_n + n_p q \mu_n$$

ou **n** est le nombre des porteurs de charge (n_n nombre d`électrons, n_p nombre de protons), μ est la mobilité des porteurs de charge dont la charge est **q**.

Noter que la juxtaposition d`un semi-conducteur extrinsèque N à un semi-conducteur P, ou *jonction pn* permet de réaliser une *diode*, susceptible, par exemple, de redresser un courant alternatif. *Deux jonctions*, du type PNP ou NPN permettent la réalisation d`un transisteur.

La conductibilité électrique **des métaux** (conducteurs élecroniques) dépend, elle aussi, du nombre et de la mobilité des porteurs de charge (électrons). Elle **diminue** avec l`élévation de la température parce que au fur et à mesure que la température s`élève, *les vibrations* des résidus atomiques (cations) fixés au noeuds du réseau s`amplifient, ce qui diminue *la mobilité* des électrons (en faisant, par suite, le déplacement des électrons de la bande de valence à la bande de conduction de plus en plus difficile).

Remarque:
Le carbone et *le silicium* font partie du même groupe, 4B; de plus, le silicium cristallise avec la structure du diamant[1].

(1) Chaque atome étant entouré tétraédriquement d`autres quatre, donc bandes de valence complètement remplies. Distance entre deux atomes voisins : C-C: 154 pm; Si-Si: 235,2 pm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pourtant, le diamant est un isolant et le silicium pur est un semi-conducteur intrinsèque[1].

Cette différence, surprenante à une première vue, est justifiée par la largeur relative des bandes interdites séparant les bandes de valence et de conduction, notable dans le cas du diamant et beaucoup plus faible au silicium (table I.10), qui, à leur tour, sont détérminées par les particularités des structures électroniques des deux éléments: dans un diagramme énergétique, le premier niveau atomique libre (dont l`élargissement dans le réseau crée la bande de conduction) est beaucoup plus proche du dernier niveau atomique occupé (dont l`élargissement crée la bande de valence) dans le cas du silicium que dans celui du carbone[2].

En conclusion, selon le modèle des bandes, responsable pour **la différence** de conductivité entre les métaux (conducteurs) les semi-conducteurs et les isolants n`est pas un soit dit "degré de liberté" des électrons de conduction (dans le sens que les électrons de conduction des métaux seriont "plus libres" que ceux des semi-conducteurs et encore "plus libres" que ceux des isolants;cette différence est déterminée par la **largeur de la bande interdite (E_g)** séparant la bande de conduction de celle de valence (table I.11).

Table I. 11. Valeurs de la largeur des bandes interdites (E_g) dans les cas des métaux (conducteurs) semi-conducteurs, isolants.

	Conducteurs métalliques	Semi-conducteurs	Isolants
E_g (eV)	< 0,1 (très faible ou nulle)	0,1 - 3 (modérée)	> 3 (notable)

(1) Sa conductivité est de l`ordre de 1S m^{-1} à 20°C (S = ohm^{-1}).
(2) Si: $3s^2\ 3p^2\ 3d^0$; C: $2s^2\ 2p^2\ 3s^0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II. STRUCTURE DES METAUX A L'ETAT SOLIDE

RESEAUX METALLIQUES

II.1 Types structuraux

Rappelons qu'un **réseau cristallin** est un solide *parfaitement ordonné*[1] à longue distance. Cet ordre decoule de la répétition d'un **motif** (ou **base**) dans l'éspace, avec une *triple périodicité*, définie par trois vecteurs de base, *a, b, c*, non coplanairs, conduisant à la juxtaposition **des mailles**[2] identiques.

La maille du cristal est donc le fragment *le plus petit* qui conserve *toutes* les particularités de la structure cristalline et dont la répétititon en éspace a comme résultat le réseau cristallin.

Selon les particularités de leur maille, la majorité des métaux[3] adoptent l'un des trois **types structuraux** suivants:

a) **Cubique centré, cc**

Ce type structural peut être décrit par une maille cubique ayant un atome au centre du cube et huit atomes aux sommets (fig. II.1).

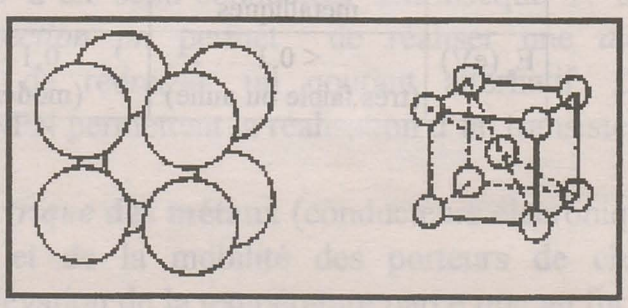


Figure II.1
Arrangement cubique - centré (**cc**)

b) **Cubiques** à **faces centrées, cfc** (fig. II.2)

La maille est également cubique mais les atomes sont situés aux sommets et aux centres de faces.

(1) En absence des défauts cristallins (cf. paragraphe II.5)
(2) Paralléllélépidèdes de côtes a, b, c, contenant le motif.
(3) Pour les exceptions voir la colonne **s** (types structureaux **spéciaux**) dans le table II.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

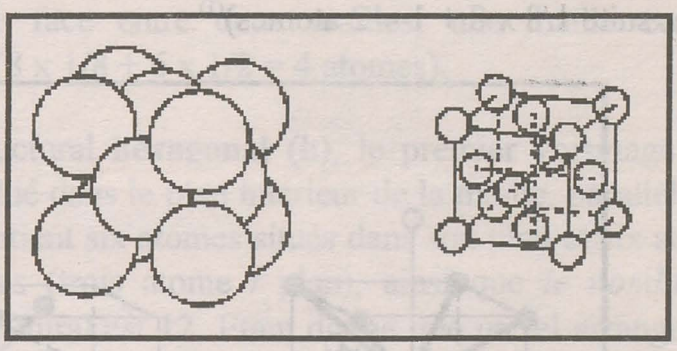


Figure II.2
Arrangement cubique à faces centrées (**cfc**)[1].

c) **Hexagonal, h** (fig.II.3)
La maille est une prisme à bases hexagonales ayant un atome au chaque sommet et au centre des bases et autres trois atomes aux sommets d`un triangle équilatéral situé dans un plan parallèle aux plans des bases, à mi-distance de ces plans.

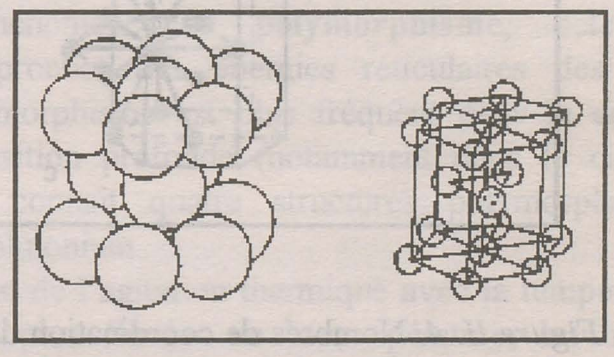


Figure II.3.
Arrangement hexagonal (**h**).

Dans ce qui suit nous allons examiner quelques *particularités* de ces trois types structuraux: nombre de coordination, nombre d`atomes contenus effectivement dans une maille, distance interatomique.

Dans les réseaux **cubiques centrés** (fig. II.4.a) le premier voisinage d`un atome donné (soit l`atome situé au centre de la maille) est formé de huit atomes situés aux sommets de la maille, à la distance $a\frac{\sqrt{3}}{2}(0,866a$ [2] de l`atome concerné, donc, *le nombre de coordination est* ***8***; son deuxième voisinage contient six atomes situés aux centres des mailles adjacentes, donc à la distance **a** de l`atome concerné[3]. Compte tenu du *partage* avec les mailles voisines, une maille contient **effectivement** *deux atomes* (un sommet est commun à huit

(1) La strucutre **cfc** est adoptée également, à l`état solide, par les gaz nobles (sauf He).
(2) **a** est la longueur de l`arête de la maille cubique.
(3) En assimilant cette distance à la celle d`entre les centres des deux atomes voisins (en faisant donc abstraction des rayons atomiques).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mailles, donc compte pour 1/8 et l`atome situé au centre de la maille compte pour 1, par suite 1/8 x 8 + 1 = 2 atomes)[1].

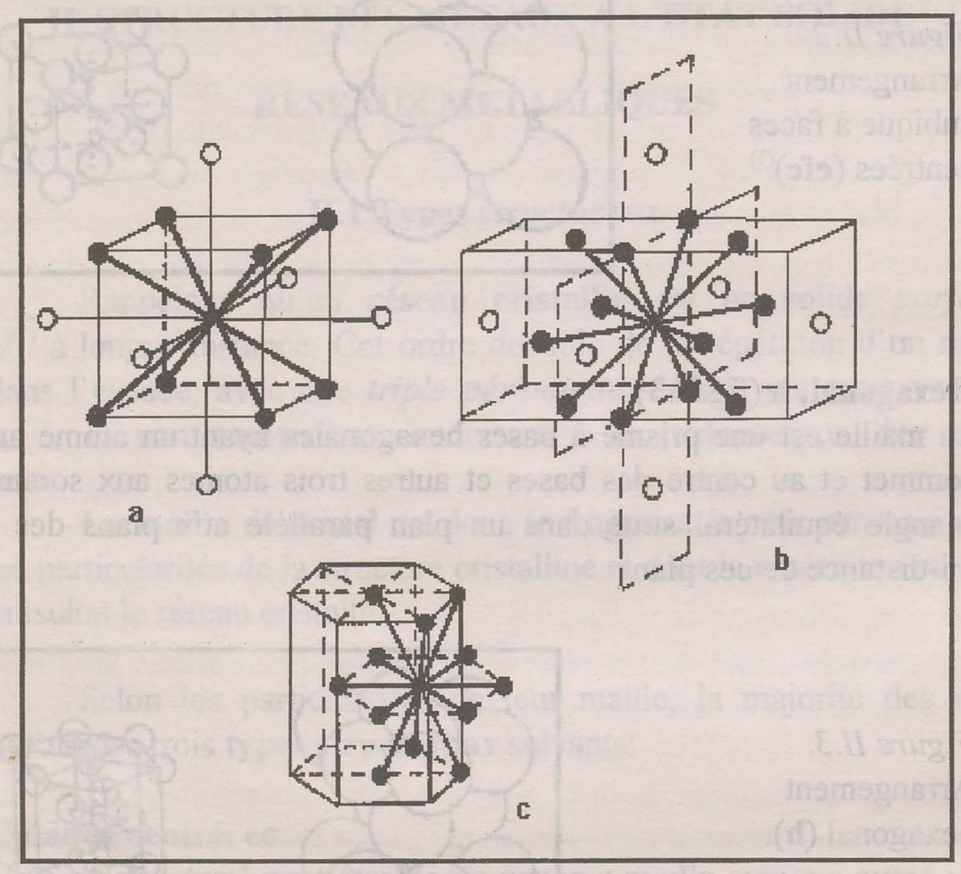


Figure II. 4. Nombres de coordination dans les types structureaux cubique centré (a), cubique à faces centrées (b), hexagonal (c).

Dans l`arrangement **cubique à faces centrées - *cfc*** (figure II.4.b) le premier voisinage d`un atome donné (soit l`atome situé au centre d`une face de la maille) contient douze atomes (quatre aux sommets de la face respective et huit aux centres des faces adjacentes), situés donc à la distance $\frac{a}{\sqrt{2}}(0,707a)$[2]; le deuxième voisinage contient six atomes, situés à la distance **å** de l`atome concerné. *Le nombre de coordination* pour la structure *cfc* est donc **12**. Observons que la structure **cfc** est *plus compacte* que la structure **cc** en raison du nombre de coordination plus élevé et, le même temps, de la distance interatomique plus courte (0,707 å pour *cfc* et 0,866 å pour *cc* entre les

(1) Les atomes composant le deuxième voisinage étant relativement proches des atomes du premier voisinage, le nombre de coordination dans la structure **cc** est considéré parfois 14.
(2) **å** est la longueur de l`arête de la maille cubique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

atomes immédiatement voisins). Etant donné que chaque sommet est partagé entre huit mailles et chaque face entre deux mailles, une maille contient **effectivement** *quatre atomes* (8 x 1/8 + 6 x 1/2 = 4 atomes).

Dans le type structural **hexagonal (h)**, le premier voisinage d`un atome donné (soit un atome situé dans le plan intérieur de la maille, parallèle aux plans des bases, fig. II.4.c) contient six atomes situés dans son plan et six atomes dans les plans des deux bases (trois atome / plan), ainsi que *le nombre de coordination* d`un tel type structural est **12**. Etant donné que un tel arrangement correspond à *trois mailles* (les centres des bases hexagonalles sont communs à deux mailles, les atomes situés aux sommets des bases aux 6 mailles et les atomes situés dans le plan intérieur à une maille) une maille contient **effectivement deux atomes** (2 x 1/2 + 12 x 1/6 + 3 = 6 atomes / 3 mailles, donc 2 atomes / maille).

Plus de 60% des métaux adoptent l`un de ces trois types structuraux (exemples en tableau II.1). Certains métaux peuvent adopter plusieurs types structuraux (présentent le phénomène de **polymorphisme**, déterminé, généralement par les valeurs proches des énergies réticulaires des types structuraux concernés). Le polymorphisme est plus fréquent dans le cas des métaux de transition et de transition profonde (notamment dans le cas des actinoïdes). Par exemple, on connait quatre structures polymorphes du manganèse, trois du fer et six du plutonium.

En raison de l`augmentation de l`agitation thermique avec la température, généralement, aux valeurs plus élevées de la température, les métaux polymorphes adoptent la structure cubique centrée, moins compacte. Par exemple, le titane et le zirconium présentent un réseau hexagonal à température normale et un réseau cubique centré à une température d`environ 900°C, en s`opposant en celà au molybdène et au fer dont les structures moins compactes sont favorisées par les températures élevées.

Tableau II.1. Structures cristallines des métaux (exemples).

Colonne	cc	cfc	h	s
1 (1A)	Li, Na, K, Rb			
12 (1B)		Cu, Ag, Au		
2 (2A)	Ba	Ca, Sr	Be, Mg (Ca)	
11 (2B)			Zn, Cd	Hg
13 (3B)		Al, Te		Ga, In
3 (3A)		(Sc)	Sc, Y	
14 (4B)		Pb		Sn

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4 (4A)	(Ti), (Zr)	Ti, Zr		
15 (5B)				Sb, Bi
5 (5A)	V, Nb, Ta			
6 (6A)	Cr, Mo, W		(Cr)	(W)
7 (7A)			Re	Mn
8, 9, 10	Fe	Ni,Rh,Pd,Ir,Pt	Co,Ru,Os (Ni)	

Dans le tableau II.1 les métaux présentés entre parenthèses sont polymorphes. Les métaux présentés dans la colonne **s** adoptent des structures spéciales, soit en raison du caractère partiellement covalent de la liaison métallique (métaux comme Ga, In, Sn, Sb, Bi) soit en raison de l`existance d`un certain nombre d`ions dans le réseau (Mn).

En somme, si on interprète ces structures dans le cadre du *modèle d`empilement de sphères* rigides et de même rayon le calcul donne pour le type **cc** une compacité (rapport du volume des sphères au volume total) de *68%* et pour les types **cfc** et **hc** de *74%*. Les deux modes d`empilement, **cfc** et **hc** constituent, en fait, l`assemblage le plus compact que l`on puisse obtenir en empilant les unes sur les autres des sphères identiques indéformables.

II.2 Assemblages compacts de sphères

L`arrangement *plan* de sphères le plus compact est celui où chaque sphère se trouve au contact de six autres, disposées aux sommets d`un hexagone régulier (fig. II.5). Se forme ainsi une *couche de sphères* qui présente, à la partie supérieure, régulierèment disposées, une série de *dépressions triangulaires*; c`est évident que dans ces dépressions doivent être disposées les sphères de la couche suivante pour avoir, là encore, l`arrangement le plus compact possible. Mais les dépressions formées dans la première couche sont deux fois plus nombreuses que les sphères et, par suite, ce n`est pas possible de placer systématiquement chaqune des sphères de la deuxième couche dans chaqune des dépressions de la première couche, autrement dit seulement la *moitié* des dépressions de la première couche peuvent être occupées par des sphères de la deuxième couche.

Ces dépressions triangulaires peuvent être arbitrairement divisées en deux catégories:

- celles dont la pointe est dirigée vers *le haut* et
- celles dont la pointe est dirigée vers *le bas* (fig. II.6)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

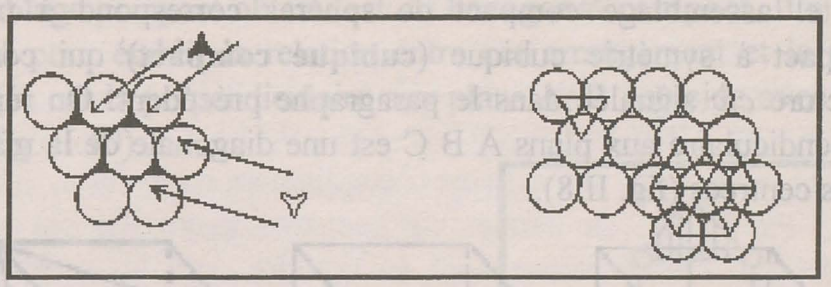


Figure II.6
Dépressions pointe en haut (Δ) et pointe en bas (∇)

Figure II.5
Arrangement plan compact de sphères.

Supposons que nous avons disposé les sphères de la *deuxième couche* dans les dépressions pointe en *haut* de la première (il est évident que la couche double ainsi obtenue est identique - à une rotation de 180° près - à celle obtenue en disposant les sphères de la deuxième couche dans les dépressions pointe en bas de la première).

Mais lorsque nous construisons la *troisième couche*, superposée aux deux premières, la double possibilité signalée ci-dessus conduit à *deux empilements différents*:

a) Si nous continuons à placer les sphères de la *troisième couche* dans les dépressions pointe en *haut* de la *deuxième*, ces sphères (de la troisième couche) ne seront pas *à l`aplomb* des sphères *ni* de la deuxième *ni* de la première couche. En revanche, la *quatrième* couche (les sphères étant toujours disposées dans les cavités pointes en *haut*) se trouve *à l`aplomb* de la couche *initiale*.

Cette construction par couches successives correspond donc à une alternance du type **ABC ABC ABC ...**, en désignant par A, B et C les trois arrangements obtenus avec les trois premières couches (fig. II.7).

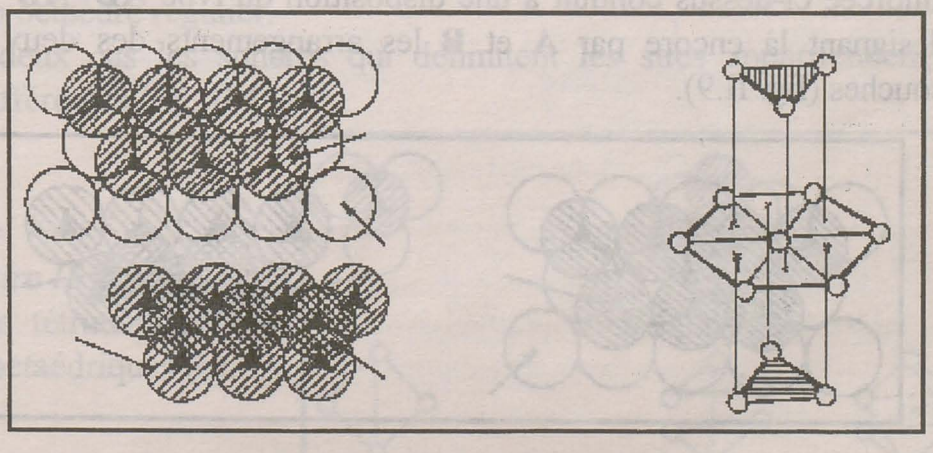


Figure II.7 Empilement ABC ABC ABC ...

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un tel assemblage compact de sphères correspond à un assemblage compact à symétrie cubique (**cubique compact**) qui correspond à la structure *cfc* signalée dans le paragraphe précédent. On remarque que la perpendiculaire aux plans A B C est une diagonale de la maille cubique à faces centrées (fig. II.8).

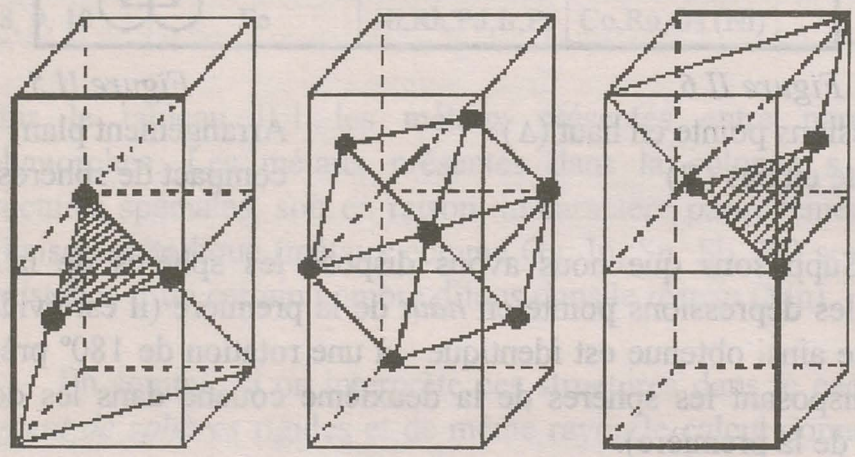


Figure II.8 Relation entre l`empilement cubique compact de sphères (ABC ABC ABC ...) et le cube à faces centrées (les plans d`empilement A, B et C sont perpendiculaires à la diagonale du cube).

b) La deuxième possibilité d`empilement consiste, après avoir deposée sur la première couche de sphères une seconde couche dans les dépressions pointe en *haut* par exemple, a disposer *la troisième* couche dans les dépressions pointe en *bas* de la deuxième, puis la quatrième couche dans les dépressions pointe en *haut* etc.
On s`aperçoit alors que *la troisième* couche de sphères est exactement *à l`aplomb* de la *première*. Par conséquent, la construction systématique amorcée ci-dessus conduit à une disposition du type **AB AB AB ...**, en désignant là encore par **A** et **B** les arrangements des deux premières couches (fig. II.9).

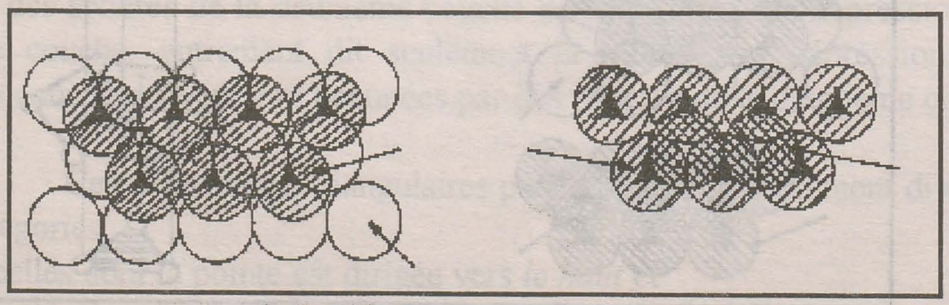


Figure II.9. Empilement **AB AB AB ...**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L`assemblage compact obtenu est dit **hexagonal compact**. Il n`y a aucune difficulté pour établir la relation entre cet arrangement et la maille déjà décrite (*h*) car la perpendiculaire aux plans A, B coïncide avec l`axe de la maille (fig. II.10).

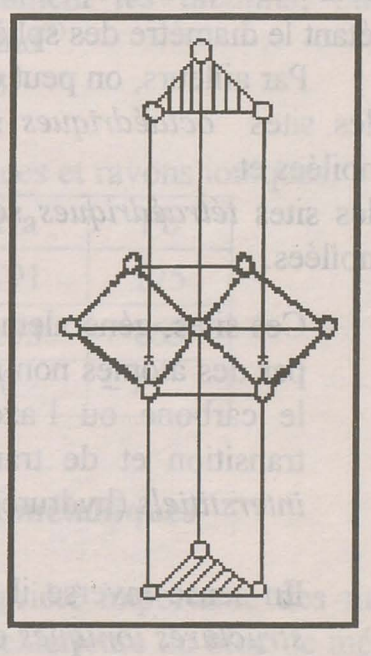


Figure II.10
Relation entre l`empilement hexagonal compact de sphères (AB AB ...) et la maille correspondante au type structural hexagonal.

II.3. Sites tétraédriques et octaédriques

Dans les réseaux cristallins, entre les sphères des interstices, il existe **des sites** ou **cavités**, qui peuvent être classés en deux catégories:

- **les sites tétraédriques**, compris entre quatre sphères, disposées aux sommets d`un tétraèdre et
- **les sites octaédriques**, délimités par six sphères disposées aux sommets d`un octaèdre régulier.

Dans les deux cas les sphères qui délimitent les sites appartiennent à deux couches différentes (fig. II.11)

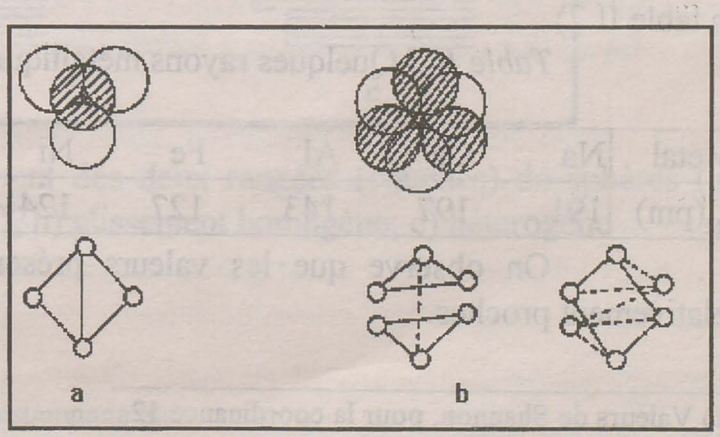


Figure II.11
Sites tétraédriques (a) et octaédriques (b).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le diamètre de ces sites, c`est - à - dire celui des sphères de rayon *maximal* pouvant les occuper, est:
- pour sites *tétraédriques* de $(1/2\sqrt{6} - 1)d = \mathbf{0,225\ d}$
- pour sites *octaédriques* de $(\sqrt{2} - 1)d = \mathbf{0,414\ d}$,

d étant le diamètre des sphères d`empilement compact.

Par ailleurs, on peut établir que dans un empilement compact:
- les sites *octaédriques* sont en nombre *égal* au nombre des *sphères* empilées et
- les sites *tétraédriques* sont en nombre *double* au nombre des *sphères* empilées.

Ces sites, généralement les sites octaédriques, peuvent être occupés par des atomes non-métalliques de petit rayon tels que l`hydrogène, le carbone ou l`azote (notamment dans le cas des métaux de transition et de transition profonde) formant des composés dits *interstitiels* (hydrures, carbures, nitrures).

En sense inverse il est possible d`interprèter un grand nombre *de structures ioniques* en supposant que l`un des deux ions, dans le cas de structures binaires, généralement l`anion, plus gros, est empilé de façon compacte avec une occupation partielle ou totale des sites tétraédriques ou octaédriques (suivant le cas). Bien entendu, la stoechiométrie et l`électroneutralité du cristal doivent être respectées.

II.4. Rayons métalliques

Le rayons métallique est, par définition *la moitié de la distance séparant les centres* des deux atomes les plus proches du réseau métallique.

Ce rayon *diminue*, en général, pour un métal donné quand sa *coordination diminue*. Les valeurs des rayons métalliques données dans des tables[1] correspondent, en général, à la coordinance 12, la plus usuelle (exemples en table II.2).

Table II.2 Quelques rayons métalliques (r_M, pm)[1].

Métal	Na	Ca	Al	Fe	Ni	Cu	Zi	Pb
r_M(pm)	191	197	143	127	124	128	139	140

On observe que les valeurs présentées dans le table II.2 sont relativement proches.

(1) Valeurs de Shannon, pour la coordinance 12.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En ce qui concerne **les rayons ioniques** des métaux, on peut noter que *la différence* entre le rayon métallique et le rayon ionique est:

- *faible* pour *les métaux lourds*, notamment *les métaux de transition*;
- *plus grande* pour les autres, notamment *les alcalins*, où l`espace disponible pour les électrons est plus grand[1].

Deux exemples sont présentés dans la table II.3.

Table II.3. Rayons métalliques et rayons ioniques.

Métal	Na	Pb
Rayon métallique (pm)	191	175
Rayon ionique (pm)[2]	153	163
Différence (%)	~ 20	~ 7

II.5. Défauts des réseaux métalliques

Nous avons vu déjà[3] q`une propriété importante des métaux est leur plasticité qui permet de modifier la forme extérieure du bloc de métal[4] sans qu`il perde sa cohésion.

Ce changement de forme n`est pas la conséquence d`un changement de la maille du cristal métallique. En fait, il se produit *des glissements* des plans compacts d`atomes, les uns sur les autres, sans que la structure de ces plans ni le mode d`empilement varie (fig. II.12).

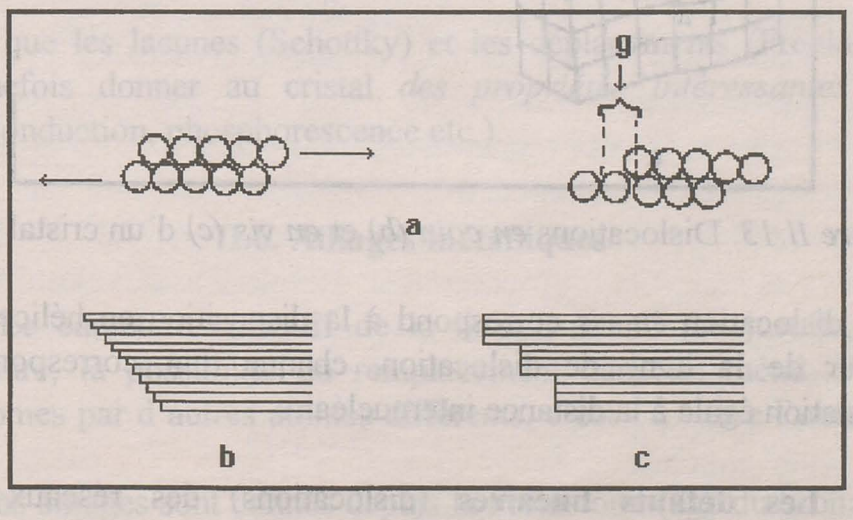


Figure II.12 a) glissement des deux rangées (couches) de sphères (**g** = glissement); b) glissement homogène; c) hétérogène

(1) Cf. paragraphe II.1.
(2) Pb^{2+}.
(3) Paragraphe I.1.6.
(4) Par forgeage, laminage, filage, estampage etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toutefois, ces glissements ne se produisent pas simultanément sur tous les plans de l`empilement. Ils paraissent se produire en *des points privilégiés*. Par ailleurs, le calcul du cisaillement théoretique nécessaire pour provoquer un glissement élémentaire est de 100 à 1000 fois plus grand que la valeur expérimentale.

En fait, la déformation relativement facile du métal est la conséquence de l`existence dans le crystal **des défauts linéaires** connus sous le nom de *dislocations*, qui peuvent être *en coin* et *en vis* (fig. II.13).

Une dislocation *en coin* correspond à l`insertion d`un plan d`empilement supplémentaire avec, au point de départ de la dislocation, des contraintes (compression et tension) pour les atomes empilés.

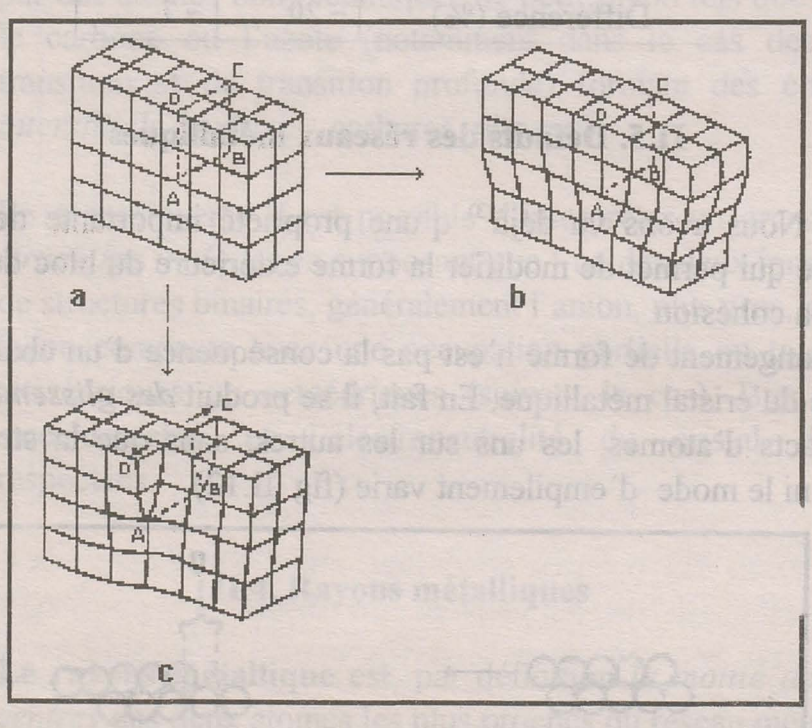


Figure II.13. Dislocations *en coin (b)* et *en vis (c)* d`un cristal parfait (a).

Une dislocation *en vis* correspond à la disposition en hélice des atomes autour de la ligne de dislocation, chaque tour correspondant à une translation égale à la distance internucléaire.

Les défauts linéaires (dislocations) des réseaux métalliques s`ajoutent aux **défauts ponctuels**.

En effet, les structures cristallins qui ont été décrites[1] sont des structures idéales. En fait les cristaux réels présentent toujours des imperfections ou défauts, par rapport au cristal parfait.

(1) cc, cfc, h.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si on laisse à côté les impuretés (en insertion ou substitution), les électrons et "trous"[1] les défauts se peuvent répartir en:

- **défauts ponctuels** - équilibrés, localisés en certains points de la structure et reliés au propriétés chimiques du cristal et
- **défauts étendus** ou **linéaires** tels que les dislocations et les fautes d`empilement[2], hors d`équilibre, liés à la croissance du cristal.

Ces défauts, notamment les défauts ponctuels, sont inévitables, car liés à la thermodynamique de l`état solide et, notamment, à l`agitation thermique créatrice de *désordre*.

Les défauts ponctuels comprennent notamment *des lacunes* (défauts ou désordre de type **Schottky**) et *des déplacements* (défauts ou désordre de type **Frenkel**) et sont rencontrés dans les réseaux métalliques autant que dans les réseaux atomiques et ioniques.

- Ainsi, on peut avoir *une lacune*, soit d`un atome (dans un réseau métallique) soit d`une paire d`ions de signes opposés, pour des raisons d`électroneutralité (dans un réseau ionique). Ces lacunes, fréquentes car nécessitant peu d`énergie pour leur création, peuvent se produire lors de la cristallisation du composé. Elles permettent la diffusion des particules dans le cristal par déplacements de proche en proche.
- On peut avoir aussi *un deplacément* soit d`un atome soit d`un cation petit (dans le cas des réseaux ioniques) qui abandonne son site normal pour passer en insertion.

Noter que les lacunes (Schottky) et les déplacements (Frenkel) peuvent quelquefois donner au cristal *des propriétés intéressantes* (catalyse, semi-conduction, phosphorescence etc.).

II.6. Alliages métalliques

Le caractère **collectif** de la liaison métallique justifie, dans une certaine mesure, la possibilité du remplacement dans un métal d`un certain nombre d`atomes par d`autres atomes différents, c`est - à - dire l`obtention d`un **alliage.**

Certains alliages sont connus depuis la Préhistoire (âge du bronze) mais ce n`est que depuis quelques décenies que les propriétés des alliages ont pu être justifiées (en particulier par l`analyse thermique, la métallographie et l`examen des structures aux rayons X).

---

(1) cf. paragraphe I.2.5.

(2) un empilement du type ABC ABC / BAC BAC représente une faute d`empilement et le cristal ainsi resulté constitue une *mâcle*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L`importance théorique et pratique des alliages est très grande. Les propriétés d`un métal, en particulier les qualités mécaniques, la résistence à la corrosion etc., sont, en effet, souvent modifiées de façon considérable par l`incorporation, en pourcentages faibles, d`un ou plusieurs autres métaux. Si bien que les alliages métalliques nous fournissent actuellement une gamme de matériaux pouvant répondre à des besoins variés. Il ne faut pas oublier que certaines réalisations spectaculaires de la technique contemporaine n`auraient pas vu le jour sans l`existance des matériaux à propriétés bien déterminées; on peut fabriquer, par exemple, *des alliages à mémoire de forme* qui, une fois déformés, ils reprennent par chauffage leur forme initiale.

II.6.1 Les structures des alliages

Généralement, les métaux ne sont pas solubles dans les solvants usuels; pourtant, en état fondu, les métaux se dissolvent les uns dans les autres, formant des mélanges homogènes (solutions)[1]. Le refroidissement des tels mélanges métalliques homogènes liquides (fondus) peut conduire à deux situations différentes:

- le mélange conserve son caractère homogène en état solide aussi, formant une **solution solide**[2] ou
- le mélange sépare en deux ou plusieurs *phases*, formant un système hétérogène, dont les phases composantes peuvent être:
  - **solutions solides** (de deux ou plusieurs métaux),
  - métaux purs,
  - **phases** (composés) **intermétalliques,**
  - **phases intermédiaires**.

Les facteurs qui contrôlent l`évolution à refroidissement d`un mélange homogène formé de deux ou plusieurs métaux en état fondu sont:
- l`électronégativité des métaux,
- la structure cristalline,
- la taille atomique,
- la concentration des électrons de valence[3].

(1) Exceptions: les paires Al-Fe, Al-Sb, Fe-Pb.

(2) Elargissement de la notion "solution" appliquée à un mélange homogène liquide avec un solvant majoritaire et un ou des solutés.

(3) Le rapport nombre d`élecrons de valence / nombre total d`électrons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En somme, l`obtention d`une **solution solide** de deux métaux A et B nécessite que A et B aient une *similitude chimique* (électronégativités voisines), *la même structure cristalline*, des *tailles* (rayons métalliques) *voisines*(1) et des *concentrations d`électrons de valence* comparables.

Voyons quelles sont les raisons des conditions présentées ci-dessus:

- la similitude chimique empêche la formation des composés chimiques entre A et B;
- la même structure cristalline est exigée par le procès même de la formation des solutions solides, qui suppose le remplacement d`un certain nombre d`atomes d`un réseau métallique par des atomes différents;
- les tailles atomiques voisines diminuent ou même évitent les déformations (distorssions) du réseau métallique;
- les concentrations d`électrons de valence comparables sont exigées par le fait que la solubilité mutuelle des métaux est également la conséquence de la délocalisation extrême de la liaison métallique; le métal B est soluble dans le métal A **seulement** dans une concentration qui ne depasse pas l`occupation complète de la *bande de valence* du métal A avec les électrons de valence du métal B; par suite si A, B ont des concentrations d`électrons de valence très proches, ils pourront former une *serie continue* de solutions solides.

Par exemple, le cuivre (Cu, Z=29) et l`or (Au, Z=79), de même configuration électronique ($ns^2(n-1)d^{10}$), de même structure cristalline (cfc), de rayons métalliques voisins (Cu 128, Au 144 pm) et d`électronégativités voisines (Pauling: Cu 1,9, Au 2,4) peuvent former des solutions solides *en toutes proportions*, $\mathbf{Cu_xAu_{1-x}}$ $(0 < x < 1)$.

Ces solutions solides sont **désordonnées**. Toutefois, pour des compositions correspondant aux formules stoechiométriques CuAu et Cu_3Au, un chauffage prolongé (recuit) provoque une migration des atomes et la formation des solutions solides **ordonnées**, dites **surstructures** (fig. II.14).

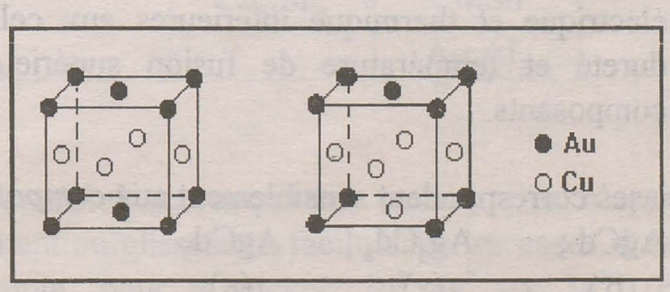


Figure II.14.
Solutions solides de substitution ordonnées (a): CuAu; (b): Cu_3Au

(1) $\Delta r_M/r_M < 15$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les transformations endothermiques ordre $\leftrightarrows$ désordre sont véritables réactions en phase solide. La structure désordonnée est plus stable à haute température mais elle peut toutefois être ramenée à la température ambiante, dans un état métastable, par refroidissement rapide (*trempe*).

Suscéptibles de former des séries continues de solutions solides sont donc les métaux appartenant au même groupe ou à des groupes voisins (ou pas très éloignés).

Si l`une des conditions présentées ci-dessus n`est pas accomplie les solutions solides pourront se former seulement *entre certaines limites de concentrations* ou elles ne se formeront guère.

Sur ces bases **Hume** et **Rothery** ont établi la règle suivante:

Les solubilités mutuelles des métaux ne sont pas en rapport de réciprocité; si le reste des conditions sont équivalentes: un métal de plus faible valence dissout d`avantage le métal de valence plus élevée que l`inverse.

Ainsi, cadmium ([Kr] $4d^{10}\ 5s^2$) - valence 2
argent ([Kr] $4d^{10}\ 5s^1$) - valence 1,
tous les deux ayant la structure cristalline cfc;
- cadmium est soluble en argent jusqu`à *42% en atomes de cadmium*, phase dite α;
- l`argent est soluble en cadmium jusqu`à *4% en atomes d`argent*, phase dite η.

Pour pourcentages intermédiaires se forment des **phases intermétalliques** (β, γ, ε), caractérisées par:
- une *structure propre*, différente de celles des deux métaux (Cd et Ag dans notre exemple),
- des *propriétés physiques propres*, par exemple une conductibilité électrique et thermique inférieures aux celles des métaux composants; dureté et température de fusion supérieures aux celles des métaux composants.

Ces phases correspondent sensiblement aux *compositions stoechiométriques*:

$AgCd$;	Ag_5Cd_8 ;	$AgCd_3$
(β)	(γ)	(ε)

La justification de ces formules n`a *aucun rapport* avec celles des formules des composés moléculaires ou ioniques; ces formules sont déterminées

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

par *le nombre total d`électrons de valence par atome d`alliage*, d'où la dénomination de **composés électroniques** qui leur est parfois attribuée.

Ainsi, l`argent ayant un électron de valence et cadmium deux, on a:
- pour la *phase* β: nombre total d`électrons / nombre total d`atomes = 3/2, soit 21/14 - structure **ccp**[1];
- pour la *phase* γ: (5 x 1 + 8 x 2) / (5 + 8) = 21/13 - structure **complèxe**;
- pour la *phase* ε: (1 x 1 + 3 x 2) / (1 + 3) = 7/4, soit 21/12 - structure **hcp**[1].

Généralement, selon la règle de Hume - Rothery *le rapport de combinaison* des éléments pour *chaque phase intermétallique* (β, γ, ε) est déterminé par le rapport: *nombre total d`électrons de valence / nombre d`atomes*; ce rapport constitue une *constante pour chaque phase* et il est *indépendent* de la *nature* des métaux composants:
- **la phase** β: réseau **ccp**, rapport **21/14**;
- **la phase** γ: réseau **cubique complèxe** (ayant 52 atomes dans la maille), rapport **21/13**;
- **la phase** ε: réseau **hcp**, rapport **21/12**.

Exemples dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Exemples de phases intermétalliques (composés électroniques).

Phases / Composés	β	γ	ε
Cu, Zn	CuZn	Cu_5Zn_9	$CuZn_3$
Co, Zn	$CoZn_3$		
Cu, Al	Cu_3Al	Cu_9Al_4	
Cu, Sn		$Cu_{31}Sn_8$	Cu_3Sn
Ag, Al			Ag_5Al_3

Rémarque:
Le fer, le cobalt et *le nickel* se comportent comme s`ils n`apportaient *aucun électron*. Cela tient au glissement facile dans les cases **d** des deux électrons **s**; par exemple, pour le nickel: $3d^8\ 4s^2 \rightarrow 3d^{10}$ (capacité pénétrante élevée des électrons 4s).

(1) **ccp**: cubique compacte (maille **cfc**); **hcp**: hexagonale compacte (maille **h**).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observons (tableau II.4) que la succession β, γ, ε n`est pas suivie dans tous les systèmes métalliques binaires.

La propriété de former de phases intermétalliques (composés électroniques) est caractéristique pour les couples de métaux ayant des électronégativités différentes.

La différence entre les propriétés physiques des phases intermétalliques et celles des métaux composants est déterminée par la nature plus complexe de la liaison chimique dans les composés intermétalliques (où coexistent des liaisons métalliques, covalentes et ioniques).

Un autre type d`alliages sont **les phases intermédiaires**. Dans leur cas le rapport de combinaison entre les atomes des deux métaux n`est *ni non-limité* (comme dans le cas des solutions solides) *ni déterminé* (limité) par les valences des métaux (comme dans le cas des phases intermétalliques).

II.6.2. L`étude thermique des alliages

L`étude (l`analyse) thermique des alliages utilise **des diagrammes de solidification** qui représentent la variation de la température de fusion (ou de solidification) du système en fonction de sa composition.

L`analyse des diagrammes de solidification permet d`observer la présence et la nature des certaines phénomènes dans le système et d`établir la composition des produits formés.

Ainsi:

- la présence, dans le diagramme de solidification d`un mélange métallique d`un **point de minimum** indique que, en état solide, le mélange dont la composition correspond à la température respective est formé de composants totalement non-miscibles, c`est - à - dire que le mélange, en état solide, est **un eutectique**;
- la présence d`un **point de maximum** indique la formation d`un **composé intermétallique**.

Dans ce qui suit nous allons nous limiter à l`étude des types d`alliages les plus simples et, le même temps, les plus représentatifs.

a) Le cas des deux métaux qui, à solidification forment une série continue de solutions solides, par exemple le système *Cu - Ni* (fig. II.15).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

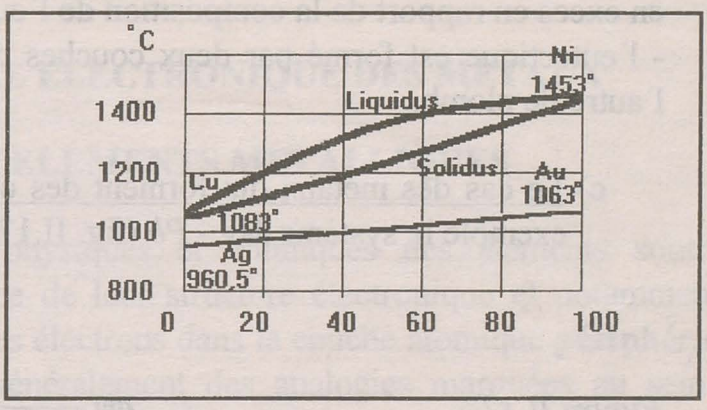


Figure II.15. Diagramme de solidification des systèmes Cu - Ni (a) et Ag - Au (b).

Dans la figure II.15.a. la courbe supérieure (**liquidus**) indique *les températures* aux quelles commence la solidification des cristaux dont *les compositions* correspondent aux points situés sur la même horizontale mais sur la courbe inférieure (**solidus**).

Un *cas particulier* est celui du système *Ag - Au* (fig. II.15.b) où les courbes solidus/liquidus *se superposent;* dans ce cas les solutions solides ont la même composition que les solutions liquides d`origine.

b) Le cas des deux métaux totalement miscibles en état liquide mais totalement non-miscibles en état solide, par exemple le système *Sb - Pb* (fig. II.16).

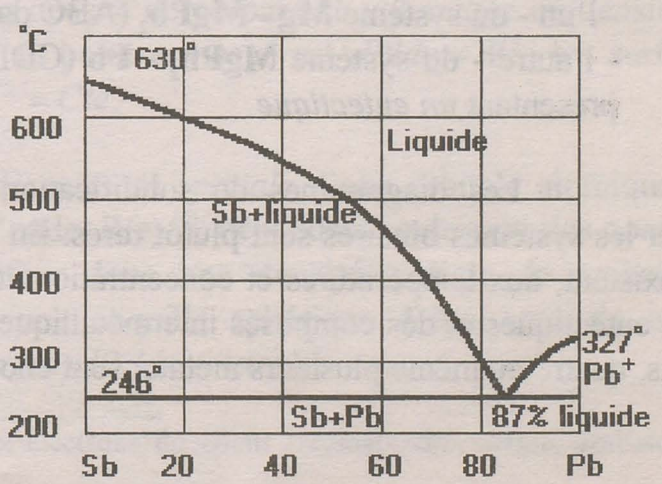


Figure II.16. Diagramme de solidification du système Sb - Pb.

Dans le cas du système Sb - Pb la température la plus basse à laquelle une phase homogène formée par les deux composants (Sb, Pb) peut encore exister - *la température eutectique* - est de 246°C et *la composition eutectique* est 13% Sb, 87% Pb. A un refroidissement d`une solution homogène liquide contenant Sb et Pb:

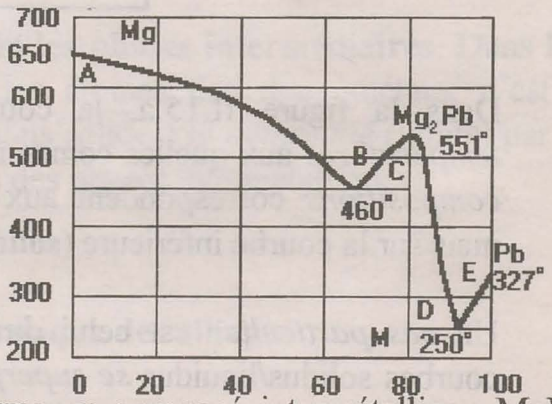
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- à une température inférieure à 246°C sépare (en état solide) le métal étant en exces en rapport de la composition de l`eutectique;
- l`eutectique est formé par deux couches différentes: une d'antimoine et l`autre de plomb.

c) Le cas des métaux qui forment des composés intermétalliques, par exemple le système *Mg - Pb* (fig. II.17).

Figure II.17.

Diagramme de solidification du système Mg - Pb.



Dans le système Mg - Pb se forme un composé intermétallique $MgPb_2$ indiqué dans le diagramme de solidification par le point de maximum (551°C).
Ce diagramme peut être considéré comme formé de *deux diagrammes simples*:
- l`un - du système **Mg - $MgPb_2$** (ABC dans la figure II.17);
- l`autre - du système **$MgPb_2$ - Pb** (CDE), chacun de ces deux systèmes présentant *un eutectique*.

Les diagrammes de solidification comme ceux décrits ci-dessus pour les systèmes binaires sont plutôt rares. En réalité, dans le même diagramme coexistent, aux températures et concentrations différentes, des solutions solides, des eutectiques et des composés intermétalliques. Les cas des alliages formés de trois, quatre ou même plusieurs métaux sont encore plus compliqués.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

III. STRUCTURE ELECTRONIQUE DES METAUX

BLOCS D`ELEMENTS METALLIQUES

Les propriétés physiques et chimiques des éléments sont très largement sous la dépendance de leur structure électronique et notamment du nombre et de la disposition des électrons dans la couche atomique **périphérique;** ces propriétés[1] présentent généralement des analogies marquées au sein des catégories des métaux ayant le même type de sous - couche concernée par le remplissage (s, p, d, f).

III.1. Energies des orbitales atomiques. Charge nucléaire effective

Rappelons que le modèle atomique issu de **l`équation de Schrödinger**[2] relie la **fonction d`onde** Ψ associée à un électron aux ses caractéristiques spatiales[3] et énergétiques[4], introduisant les trois **nombres quantiques**[5] caractérisant une orbitale atomique.

Rappelons également que l`expression $\Psi^2 dv$ représente **la probabilité dè** de trouver l`électron dans l`élément de volume **dv** au point défini par les coordonnées spatiales. La densité de probabilité volumique ou densité de charge d`une orbitale atomique au point envisagé est $dP/dv = \Psi^2$, les surfaces d`isodensité étant définies par $\Psi^2 = Cte$.

Responsable pour *l`extension spatiale* d`une orbitale atomique est la partie radiale de la fonction d`onde, R(r) [6], dépendant seulement des nombres quantiques **n** et **l**. On peut définir donc **une densité radiale** de probabilité d`existence de l`électron dans une coquille sphérique d`épaisseur **dr** et de volume $4\pi r^2 dr$, centrée sur le noyau, $dP_r/dr = 4\pi r^2 R^2$.

---

(1) Sauf celles liées au noyau et aux électrons du coeur (radioactivité, masse, émission de rayons X etc.).

(2) $\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$, ou , sous forme abregée, $H\Psi = E\Psi$.

(3) Coordonnées rectangulaires (x, y, z) ou sphériques (r, θ, φ).

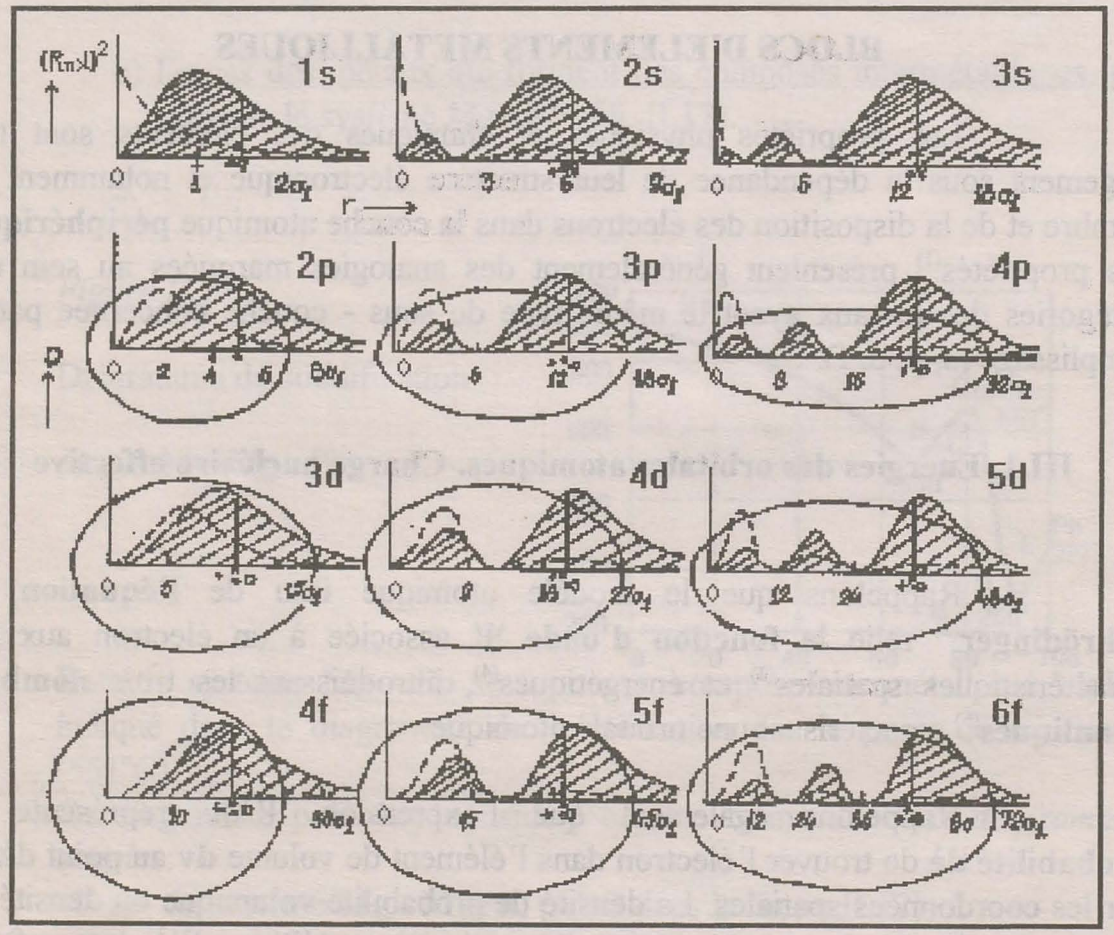
(4) E: énergie totale; V: énergie potentielle.

(5) Nombres quantiques: n (principal); l (secondaire); m_l (magnétique).

(6) L`utilisation des coordonnées sphériques permet d`éxprimer la fonction d`onde sous la forme: $\Psi(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m_l}(\theta, \varphi)$, R(r) : partie radiale, $Y(\theta, \varphi)$ : partie angulaire de la fonction d`onde.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans les diagrammes III.1 sont présentées les courbes donnant les distributions de densité radiale, $4\pi^2 r^2 R^2 = f(r)$[1] pour différentes orbitales atomiques.



Tenant compte de la signification de la densité radiale les diagrammes III.1 conduisent à quelques observations importantes:

a) la densité électronique s`éloigne de plus en plus du noyau avec l`augmentation du nombre quantique principal **n**;

b) pour une valeur donnée du nombre quantique secondaire **l**, avec l`augmentation du nombre quantique principal **n** les fonctions d`onde deviennent de plus en plus dissipées; ainsi, la fonction d`onde d`une orbitale 3s présente deux noeuds (régions où la fonction est nulle) et trois ventres (régions où la fonction est non-nulle)[1];

c) à l`immédiate proximité du noyau, à l`exception des orbitales **s** (**l**=0) toutes les autres fonctions radiales indiquent une densité électronique nulle.

(1) Généralement, une fonction de distribution radiale présente **n - l - 1** noeuds.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A partir de ces observations, on peut formuler *les conclusions* suivantes:

- pour un nombre quantique principal **n** *donné le caractère* **pénétrant** des orbitales décroît dans la succession:

$$s > p > d > f$$

- *le caractère* **pénétrant** des orbitales ayant *le même* ***l*** *augmente avec* ***n***.

Le caractère pénétrant d`une orbitale atomique est donc déterminé par le nombre des régions de densités radiales maximales situées entre les noeuds des courbes de distribution de charge électronique.

Une autre manière d`aborder les effets de pénétration est celle qui prend en compte **la charge nucléaire effective, Z_{eff}** qui agit contre un électron donné[(1)],

$$Z_{eff} = Z - S$$

où **S** représente **la constante d`écran** qui est la somme des effets d`écran des tous les autres électrons de l`atome; la constante d`écran **S** peut se calculer pour un électron donné à l`aide **des règles de Slater**:

a) Selon leur contribution à l`effet d`écran les électrons forment, généralement, les suivants *groupes d`écran*:
1s; 2s,2p; 3s,3p; 3d; 4s,4p; 4d; 4f; ...

b) La contribution (à l`effet d`écran) des électrons appartenant aux groupes d`écran *extérieurs* à l'électron concerné est nulle.

c) La contribution à l`effet d`écran des électrons appartenant au *même groupe* d`écran que l`électron concerné est de 0,35/électron; exception: les électrons 1s ont une contribution mutuelle de 0,30.

d) La contribution des électrons appartenant aux groupes d`ecran *intérieurs* au groupe de l`électron concerné:

- si l`électron concerné appartient à un groupe d`écran **ns np** la contribution à l`effet d`écran sera de 0,85/électron pour le groupe immédiatement intérieur et de 1/électron pour tous les autres groupes intérieurs;
- si l`électron concerné appartient à un groupe d`écran **nd** ou **nf** la contribution est de 1/électron pour tous les groupes intérieurs.

Théoriquement, les règles de Slater permettent le calcul de l`énergie de chaque électron, avec la formule:

$$E = -\frac{(Z-S)^2}{n^2} 13,6\ eV$$

mais, les valeurs de l`énergie ainsi calculées différent beaucoup de celles obtenues par les études spectroscopiques. Toutefois, les charges nucléaires effectives (déterminées à l`aide des règles de Slater) ont été utilisées pour le calcul des rayons atomiques et des électronégativités des éléments.

(1) Z_{eff} est la charge du noyau *diminuée* de l`effet d`écran des électrons situés entre le noyau et les électrons de valence.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La succession énergétique des orbitales atomiques, établie par des études spectroscopiques est sensiblement la suivante:
$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 7s$
$5f < 6d < 7p$ ...

On peut noter empiriquement que cette succession correspond à un ordre de remplissage des orbitales atomiques effectué, sauf pour les exceptions (table III.1), suivant les valeurs croissantes de l`expression $10(n+l) + n$, **n** et **l** étant les nombres quantiques principal et secondaire (en respectant donc la règle de Hund et le principe de Pauli).

Table III.1 Exceptions dans l`ordre de remplissage des orbitales atomiques:

Element (métal)	Z	Ordre de remplissage	Répartition électronique
Cr	24	[Ar] $4s^1 3d^5$	[Ar] $3d^5 4s^1$
Cu	29	[Ar] $4s^1 3d^{10}$	[Ar] $3d^{10} 4s^1$
Nb	41	[Kr] $5s^1 4d^4$	[Kr] $4d^4 5s^1$
Mo	42	[Kr] $5s^1 4d^5$	[Kr] $4d^5 5s^1$
Ru	44	[Kr] $5s^1 4d^7$	[Kr] $4d^7 5s^1$
Rh	45	[Kr] $5s^1 4d^8$	[Kr] $4d^8 5s^1$
Pd	46	[Kr] $5s^0 4d^{10}$	[Kr] $4d^{10} 5s^0$
Ag	47	[Kr] $5s^1 4d^{10}$	[Kr] $4d^{10} 5s^1$
La	57	[Xe] $6s^2 5d^1$	[Xe] $5d^1 6s^2$
Ce	58	[Xe] $6s^2 4f^1 5d^1$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$
Gd	64	[Xe] $6s^2 4f^7 5d^1$	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$
Pt	78	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^9$	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$
Au	79	[Xe] $6s^1 4f^{14} 5d^{10}$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
Ac	89	[Rn] $7s^2 6d^1$	[Rn] $6d^1 7s^2$
Th	90	[Rn] $7s^2 6d^2$	[Rn] $6d^2 7s^2$
Pa	91	[Rn] $7s^2 5f^2 6d^1$	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$
U	92	[Rn] $7s^2 5f^3 6d^1$	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$
Np	93	[Rn] $7s^2 5f^4 6d^1$	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$
Cm	96	[Rn] $7s^2 5f^7 6d^1$	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$

Rappelons que la règle de Hund est respectée seulement pour la répartition électronique la plus stable, c`est - à - dire à l`état fondamental. Mais, une répartition électronique donnée peut être associée aux plusieurs états énergétiques - l`un, le plus stable, étant *l`état fondamental* et les autres étant *des états excités*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Il peut être utile de représenter les structures électroniques des atomes dans l`état fondamental ou dans un état excité par une notation abrégée dite des **termes** ou **états spectroscopiques**.
Ces termes ont l`expression générale $^{2S+1}L_J$, où :
- **L** est le terme spectroscopique designé par une lettre majuscule (S, P, D, F, G, H, I, ...) correspondant aux valeurs 0,1,2,3,4,5,6... de la somme Σm_l (des nombres quantiques magnétiques des électrons occupant la couche de valence de l'atome).
- **S** est la multiplicité de spin(1) (Σm_s, m_s étant les nombres quantiques de spin des électrons).
- **J** est le nombre quantique interne total (J = L - S si l'atome concerné a la sous-couche de valence moins qu`à demi-occupée et J = L + S après la demi-occupation de la sous couche de valence).

III.2 Blocs d`éléments métalliques

La classification périodique des éléments confirme, pour l`essentiel, la constatation d`une bonne corrélation entre les propriétés chimiques de ces éléments et la configuration électronique **de la couche de valence**, le nombre total d`électrons intervenant seulement comme facteur **relativement** secondaire.

Les éléments appartenant à **un groupe** ont donc des propriétés *voisines*; en revanche les propriétés, notamment les propriétés chimiques des éléments **d`une période** parcourue de gauche à droite évoluent *progressivement* de l`alcalin au gaz noble(2).

Mentionnons toutefois que l`augmentation du nombre total d`électrons dans un groupe d`éléments parcouru de haut en bas entraîne pour ces éléments quelques différences de propriétés, mais qui sont nettement moins marquées que l`évolution selon une période.

Enfin, signalons que ces évolutions **horizontale** et **verticale** peuvent quelquefois se compenser partiellement et faire que quelques éléments(3) présentent une certaine *analogie* dite **diagonale** en raison de la position des éléments concernés dans le tableau périodique.

(1) A ne pas confondre avec le symbole S du terme spectroscopique ayant $\Sigma m_l = 0$.
(2) Cette évolution horizontale est moins marquée pour les éléments de transition et surtout pour ceux de transition profonde.
(3) Exemples Li et Mg; Be et Al; B et Si.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Généralement, les éléments dont la sous-couche incomplètement occupée a la même valeur du nombre quantique secondaire **l** forment le même **bloc.**

Ainsi, on voit apparaître au centre du tableau périodique (fig. III.2) **le bloc d**, formé par les trois séries **de métaux de transition**; à gauche du bloc d se trouve **le bloc s** et à droite **le bloc p**, ainsi denommés en raison de la nature des orbitales concernées par le remplissage.

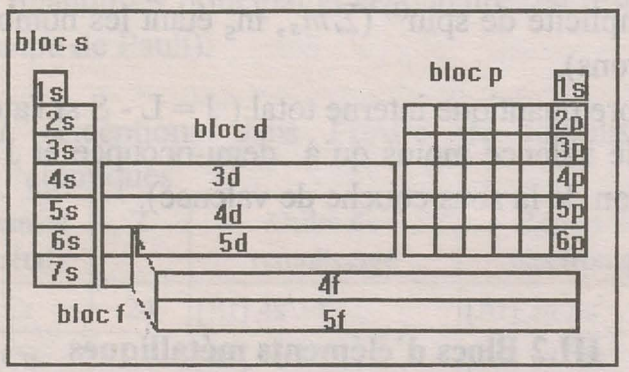


Figure III.2 Division du tableau périodique en blocs s, p, d, f.

Habituellement, pour éviter au tableau une extension gênante, on rejette en marge, à l`exception du premier terme, le lanthane et l`actinium, les éléments de transition profonde , lanthanoïdes et actinoïdes, formant **le bloc f**.

Il y a, compte tenu des éléments de transition et de la position marginale des éléments de transition profonde 18 colonnes (groupes) quelquefois numerotées de 1 à 18 (tableau I.1). Nous avons, en outre, mentionné dans ce tableau la notation préconisée par l`UICPA: 1A à 7A et 1B à 7B.

Les éléments appartenant aux **blocs s et p** sont regroupés sous l`étiquette **d`éléments représentatifs**. Dans le même groupe les éléments représentatifs ont la même configuration électronique de la couche de valence (le nombre quantique principal correspondant au nombre de la période). Les états ioniques et covalents formés par les éléments représentatifs sont en relation directe avec leur configuration électronique et ils peuvent être prédits raisonnablement.

Les éléments ayant une sous-couche **d** incomplètement remplie ont été nommés **éléments (métaux) de transition**.

Cette définition n`est pas tout à fait exacte, compte tenu que, dans le groupe du nickel, par exemple, elle semble à exclure le palladium ([Kr] $4d^{10}$) qui a, pourtant, les propriétés d`un métal de transition. Par conséquent, sont considerés éléments de transition les éléments ayant une sous-couche **d** incomplètement remplie à l`état *d`atome neutre* ou dans l`un de leurs *états d`oxydation usuel*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette définition, quelque peu arbitraire, mais motivée par des raisons d`analogie chimique, permet de ranger le cuivre, l`argent et l`or[1], qui ont une sous-couche **d** complète dans les éléments de transition (en effet, pour le degré d`oxydation +2du cuivre, par exemple, la configuration électronique est [Ar] $3d^9$); en revanche, le zinc, le cadmium et le mercure ne sont pas, avec cette définition, des métaux de transition[2].
(Zn: [Ar] $3d^{10}4s^2$ et Zn^{2+}: [Ar] $3d^{10}$).

Dans *les groupes des éléments de transition* la configuration électronique de la couche périphérique de l`état fondamental n`est pas toujours la même[3]. Noter qu`existent *trois séries* de métaux de transition.

- *la première*, formée de dix éléments, compris entre le scandium ([Ar] $3d^14s^2$) et le zinc ([Ar] $3d^{10}4s^2$) correspond au remplissage de la sous-couche **3d**; dans cette série les irrégularités dans l`ordre de remplissage concernent seulement le chrome ([Ar] $3d^54s^1$) et le cuivre ([Ar] $3d^{10}4d^1$) et elles sont justifiées par la stabilité plus élevée d`une configuration électronique ayant une sous-couche complètement ou à demi occupée;
- *la deuxième sèrie de transition* correspond au remplissage de la sous-couche **4d** et contient les dix éléments compris entre l`yttrium ([Kr] $4d^15s^2$) et cadmium ([Kr] $4d^{10}5s^2$);
- *la troisième série de transition* contient les neuf éléments compris entre le hafnium ([Xe] $4f^{14}5d^26s^2$) et le mercure ([Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^2$); noter que le lutécium (Z = 71, [Xe] $4f^{14}5d^16s^2$) a été rattaché aux lanthanoïdes.

Les éléments possédant une sous-couche **f** incomplète, en raison d`un "rattrapage" voisin de celui observé pour les orbitales **d** chez les éléments de transition, sont appelés **éléments de transition profonde**. Ils se subdivisent en deux famillles:

- **les lanthanoïdes** - du lanthane (Z=57, [Xe] $5d^16s^2$) au lutécium (Z=71, [Xe] $4f^{14}5d^16s^2$) et
- **les actinoïdes** - de l`actinium (Z=89, [Rn] $6d^17s^2$) au nobélium (Z=102, [Rn] $5f^{14}7s^2$).

Noter que les configurations électroniques du lanthane (Z=57), du lutécium (Z=71), de l`actinium (Z=89) et de thorium (Z=90) ne le rangent pas de façon évidente parmi les éléments de transition profonde; leurs propriétés plaident cependant en faveur de ce rattachement.

---

(1) Cu: [Ar] $3d^{10}4s^1$; Ag: [Kr] $4d^{10}5s^1$; Au: [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$, métaux dits quelquefois "des monnaies".

(2) Les propriétés de ces éléments sont en effet plus voisines de celles du magnésium ou de calcium que de celles des éléments de transition.

(3) Par exemple: Ni: (n-1) d^8ns^2 (n=4); Pd: (n-1) $d^{10}ns^0$ (n=5); Pt: (n-2) f^{14}(n-1) d^9ns^1 (n=6).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette séparation des métaux en trois classes différentes: métaux représentatifs (s, p), métaux de transition (d) et métaux de transition profonde (f) decoule de la capacité d`écran différente des électrons s, p, d, f et, donc du leur caractère pénétrant qui est également responsable pour l`évolution de certains paramètres (énergie d`ionisation, rayon atomique, électronégativité) dont l`influence sur les propriétés chimiques des métaux est majeure.

III.3. Evolution des rayons atomiques et des énergies d`ionisation dans les blocs d`éléments métalliques

Le comportement chimique des éléments métalliques est déterminé, en grande mesure, par *les tailles* (**rayons**) atomiques et par *l`aptitude* de leurs atomes aux **échanges électroniques** (représentées, au niveau *des atomes métalliques isolés*, par **les énergie d`ionisation**[1], ces deux paramètres étant des conséquences directes des structures électroniques des atomes métalliques.

Rappelons *la signification* de ces deux paramètres:

Rayons atomiques

On admettant qu`un *atome isolé* (gazeux) a une symétrie *sphérique*, on peut définir de façon *conventionnelle* le rayon de cette sphère comme rayon atomique; mais étant donné que la probabilité de trouver un électron du "nuage" électronique à grande distance du noyau n`est, en effet, pas nulle, on ne peut définir que les rayons des sphères entournant statistiquement un pourcentage donné (50 - 90,99%) du nuage électronique.

Energies d`ionisation.

L`énergie **de première ionisation**[2] d`*un atome* A, est, par définition, la différence d`énergie standard, à 0 K, associée à la réaction:

$$A_{(g)} \rightarrow A^{+}_{(g)} + e^{-} \quad (3)$$

(1) L`autre paramètre caractérisant l`aptitude des atomes isolés aux échanges électroniques, **l`énergie de fixation électronique**, est associé, généralement, sfirtout aux *non-métaux.*

(2) Valeur souvent désignée par EI_1 ou I_1.

(3) L`indice (g) - gazeux, signifie que les trois particules, A, $A^+$ et $e^-$ sont séparées dans l`éspace comme les molécules d`un gaz parfait.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ces différences d`énergie sont positives (réactions endothermiques), étant exprimées en kilojoules par mole (pour une mole d`atomes) ou en électron-volts (pour un seul atome).

Les valeurs déterminées de ces paramètres sont présentées dans l`annexe trois (III).

L`évolution de ces deux **paramètres atomiques** dans le cas des éléments métalliques justifie bien la discution des propriétés caractéristiques des métaux (et de leurs composés) en fonction de leur appartenance aux différents *blocs*.

Ainsi, *l`éxperience* montre que l`évolution de ces deux paramètres, aux seins des blocs et au passage d`un bloc à l`autre, peut se justifier par une sorte de **compétition** entre deux facteurs strictement dépendants *de la structure électronique* des atomes métalliques: **le nombre total d`électrons** et **la charge nucléaire effective** et, par conséquence, par l`évolution de *l`interaction électrostatique* entre les électrons de valence et le noyau atomique. En effet, on peut apprécier *raisonnablement* que: l`augmentation du nombre total des électrons conduit à une augmentation du rayon atomique et à une diminution de l`énergie d'ionisation (en raison d`interaction électrostatique noyau-couche de valence affaible); d`autre part, l`augmentation de la charge nucléaire effective (Z_{eff}) conduit à la diminution du rayon atomique, et, par suite, à l`augmentation de l`énergie d`ionisation (en raison d`attraction noyau-couche de valence plus forte).

Soulignons *les tendances générales* de ces facteurs en compétition:

En déscendant dans un **groupe** l`augmentation notable du nombre total d`électrons (au passage d`une période à l`autre) n`est pas compenssée par la faible augmentation de la charge nucléaire effective $Z_{eff}$, en raison d`un fort effet d`écran; donc les rayons atomiques augmentent(1) et les énergies d`ionisation diminuent.

Dans une période donnée, parcourue de gauche à droite, le nombre total d`électrons augmente avec une unité en passant d`un atome à l`autre mais $Z_{eff}$ augmente de plus (l`effet d`écran des électrons ayant le même nombre quantique principal étant très faible, la constante totale d`écran S augmente très peu). Donc, dans une période, les rayons atomiques diminuent et, par suite, les énergies d`ionisation augmentent.

(1) A titre de grandeur, on peut dire qu`en moyenne les rayons atomiques augmentent d`environ 100% dans chaqun des groupes et diminuent d`environ 40% dans chaque période.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En résumé, et de façon schématique, les tendances générales d'évolution des rayons atomiques et des énergies de première ionisation (dans le tableau périodique) peuvent être représentées par les figures suivantes (III.3ab) où la flèche représente une augmentation.

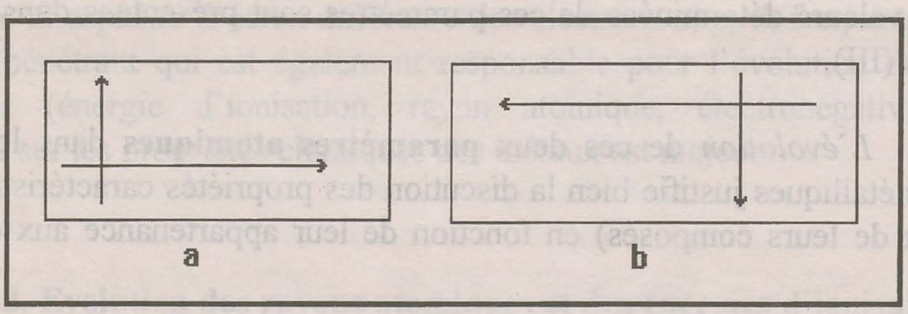


Figure III.2 Evolution (augmentation) des énergies de première ionisation (a) et des rayons atomiques (b) dans le tableau périodique.

Les différences spécifiques qui se manifestent dans le cadre et/ou en dehors de ces tendances générales dérivent des changements intervenus dans la nature des orbitales de valence (s, p, d, f) et dans la multiplicité de spin du terme d'état fondamental des atomes concernés. Autrement dit, il existent **des différences** notables en ce qui concerne l'évolution de ces paramètres (rayons atomiques, énergies d'ionisation) *aux seins* des différents *blocs d'éléments* métalliques et **des discontinuités** significatives *au passage* d'un bloc à l'autre. Examinons, par exemple, *les particularités* de l'évolution de **l'énergie d'ionisation** en rapport des tendances générales ci-dessus présentées, la relation avec l'autre paramètre envisagé (rayons atomiques) étant raisonnablement directe (fig. III.4).

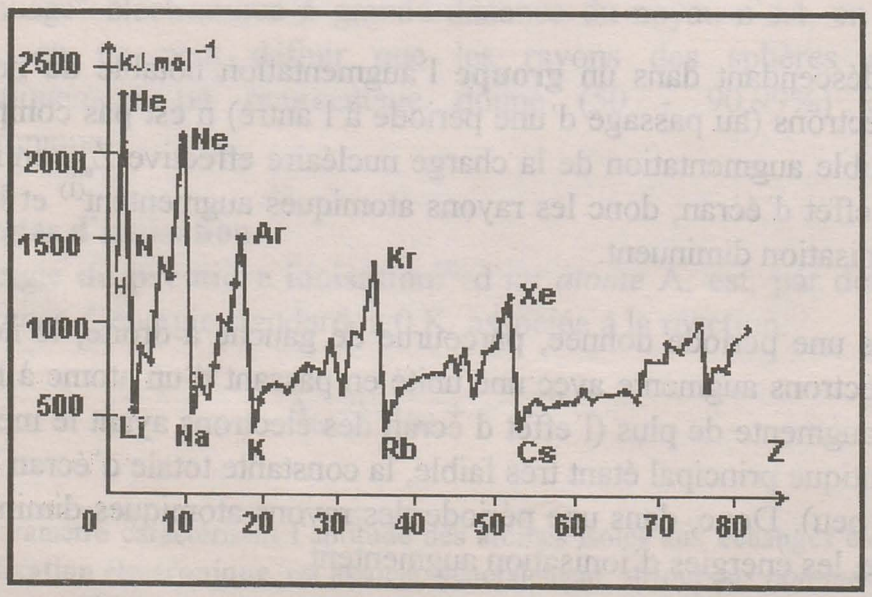


Figure III.4 Energies de première ionisation des éléments (kJ/mol) en fonction du nombre atomique Z.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans la figure III.4 on observe que les exceptions en rapport des tendances générales interviennent généralement après le remplissage ou le demi-remplissage d`une sous-couche. C`est - à - dire que les éléments dont le terme d'état fondamental est $^1S_0$ (ayant donc une sous-couche de valence complètement remplie) ont une énergie d`ionisation plus **élevée** que celles des atomes voisins).

Par suite, à la fin de chaque période l`énergie d`ionisation diminue brusquement jusqu`à la valeur correspondant à l`alcalin de la période suivante, d`où une série *de pics* (dans la figure III.4), dont chaqun correspond à un groupe de classification.

Ne respectent pas la règle ci-dessus les métaux *alcalino-terreux* (groupe 2A, configuration électronique de la couche de valence ns^2, terme spectroscopique $^1S_0$) ayant comme voisin à leur droite un *métal de transition*(1).

Justification: l`orbitale **ns** (accueillant l`électron à enlever du métal de transition) peut pénétrer facilement ses orbitales **(n-1)d** et, par suite, sa charge nucléaire augmente, donc l`énergie d`ionisation des premièrs métaux des séries de transition est plus élevée que celle des alcalino-terreux les précédant (en s`opposant à la régle concernant la multiplicité de spin).

Donc **au passage** du *bloc s* au *bloc d* interviennent des situations spécifiques, déterminées par les différences concernant l`effet pénétrant des orbitales accueillant l`électron à enlever. Des situations comparables interviennent au passage du *bloc d* au *bloc p*(2) et au passage du *bloc d* au *bloc f*.

Au **seins** des blocs(3) on doit observer que l`augmentation de l`énergie de première ionisation des métaux successifs est *notable* dans les blocs *représentatifs*; en revanche, dans les séries de métaux *de transition* l`augmentation est plutôt *faible* et presque régulière, les valeurs étant relativement plus élevées dans le cas des métaux ayant la sous-couche **d** à demi-occupée(4).**Les énergies d`ionisation successives** d`un métal *augmentent* en raison de la diminution du nombre d`électrons restants, ce qui augmente la charge nucléaire effective.

Dans le cas du magnésium ($3s^2$), par exemple, I_1=7,64 eV, I_2=15,03 eV(5). I_2 est beaucoup plus élevée que I_1 car le premier électron **3s** une fois enlevé, l`électron **3s** (célibataire) restant sera moins écrané, donc il deviendra plus pénétrant; par suite $Z_{eff}$ augmentera, le rayon ionique (du $Mg^+$) diminuera et l`attraction du noyau (envers l`électron célibataire **3s**) sera plus forte.

---

(1) Succession des valeurs I_1: Li < Be ($2s^2$) > B; Na < Mg($3s^2$) > Al, mais
K < Ca($4s^2$) < Sc($3d^14s^2$); Rb < Sr($5s^2$) < Y($4d^15s^2$), Cs < Ba($6s^2$) < La($5d^16s^2$).

(2) Par exemple I_1: Zn ($3d^{10}4s^2$) > Ga ($4s^24p^1$) (< Ge ($4s^24p^2$)), en raison du faible pouvoir pénétrant de l'orbitale 4p, I_1 diminue brusquement du Zn à Ga.

(3) Suivant l`évolution dans une période donnée.

(4) En raison de la stabilité élevée de ces configurations.

(5) L`énergie associée au procès: $Mg^+_{(g)} \rightarrow Mg^{2+}_{(g)} + e^-$ (seconde ionisation).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L`enlèvement d`un troisième électron est encore plus difficile, car la charge nucléaire augmente de plus[1], l`électron à enlever étant cette fois dans une sous-couche complètement occupée ($2p^6$); $I_3 = 80,12$ eV[2].
Bien entendu que pour le procès: $Mg_{(g)} \rightarrow Mg^{2+}_{(g)} + 2e^-$, $I = I_1 + I_2$

Notons que les particularités des rayons atomiques et des énergies d`ionisation seront plus précisement analysées dans les discusions suivantes, concernant les propriétés chimiques fondamentales des métaux dont l`évolution est très largement sous l`influence de ces paramètres.

On doit noter également que l`aptitude aux échanges électroniques, reflétée dans le cas **des atomes** métalliques isolés par leurs **énergies d`ionisation**, est asociée, dans le cas des atomes composant une **molécule**, au paramètre **d`électronégativité**, ce concept qualitatif[3] étant défini comme l`aptitude d`un atome, dans une *molécule*, *d`attirrer* à lui les électrons de liaison. On observant la relation raisonnablement directe de ce paramètre qualitatif avec l`énergie de ionisation, soulignons que, généralement, une électronégativité *élevée* est associée à *un faible caractère métallique*.

(1) Selon les règles de Slater Z_{eff}: 2,85 (Mg), 3,20 (Mg^+), 7,05 (Mg^{2+})
(2) L`énergie associée au procès: $Mg^{2+}_{(g)} \rightarrow Mg^{3+}_{(g)} + e^-$
(3) Alors que l`énergie d`ionisation est un concept physiquement bien défini, conduisant à une détermination expérimentale non ambiguë, l`électronégativité ne permet pas des mesures directes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV. PROPRIETES CHIMIQUES FONDAMENTALES DES METAUX

Les propriétés chimiques fondamentales des métaux sont **la valence** et **le caractère électrochimique**.

Rappelons que, généralement, il existe une bonne corrélation entre les propriétés chimiques des éléments et la configuration électronique de leur couche de valence, le nombre total d`électrons intervenant seulement comme facteur *relativement* secondaire.

IV.1. Valence des métaux

IV.1.1. Le concept de valence

Généralement, la valence est un **concept** qui reflète:

- la totalité *des interactions* (électrostatiques et covalentes) entre les atomes qui coexistent dans une espèce chimique;
- la capacité d`un élément donné de se *combiner* avec un autre élément;
- *la stoechiométrie* des composés d`un élément donné.

Le langage usuel remplace le concept de valence par celui de **degré** ou **nombre d`oxydation**, défini comme *la charge* qui serait présente sur un atome de l`élément (dans une entité chimique quelconque) si les électrons de chaque liaison à cet atome étaient *attribués* à l`atome le plus *électronégatif*.

Ces nombres[1] correspondent donc à une **ionisation fictive** de tous les composés chimiques, effectuée selon *des règles* logiques et simples (le seul paramètre invoqué étant l`électronégativité) mais *arbitraires*.

Rappelons que selon ces règles:

- la somme des nombres d`oxydation dans un ion polyatomique est égale au nombre de charge de l`ion et dans une molécule est nulle;
- on assume le degré d`oxydation **+I** pour l`hydrogène (exceptant les hydrures[2]) et **-II** pour l`oxygène (exceptant les peroxydes, les hyperoxydes et OF_2[3]);
- dans un composé binaire le nombre d`oxydation de l`élément le plus électronégatif est négatif et à l`inverse.

---

(1) Les nombres d`oxydation (charges fictives) sont représentés généralement par des chiffres romains pour éviter la confusion avec les nombres de charge des ions.

(2) LiH; H (-I).

(3) NaO_2: O_2(-I); NaO_2: O (-I); OF_2: O (+II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.1.2. Evolution des degrés d`oxydation dans les blocs métalliques

Dans ce qui suit nous allons examiner les tendances des nombres d`oxydation des métaux, concernant:

- **le nombre** des degrés d`oxydation possibles (pour un bloc, un groupe, une série ou un métal donné);
- **la stabilité** des degrés d`oxydation des métaux:
  - en état *ionique* (ions solvatés ou réseaux ioniques);
  - dans des composés *covalents*.

Rappelons que le comportement chimique des éléments s`explique, en grande mesure, par leur tendance de réaliser, dans une interaction chimique, *une configuration électronique plus stable*.

IV.1.2.1. Facteurs déterminants

En ce qui concerne **le nombre de degrés d`oxydation**, on doit signaler que *les différences* observées présentent une très large diversité: métaux représentatifs (s, p) - métaux de transition (d, f); bloc s - bloc p; bloc d - bloc f; série 4f - série 5f, même aux seins des catégories mentionnées le comportement n`étant pas tout à fait homogène. Toutes ces différences sont la conséquence directe des particularités de *la configuration électronique* (de la couche de valence et, en certains cas, de la sous-couche immédiatement intérieure[1]) des métaux concernés.

En règle générale, le nombre des degrés d`oxydation d`un métal donné doit être associé au nombre **des états ioniques** issus par *l`enlèvement* successif des électrons de valence et au nombre des orbitales de valence pourant être *disponibilisées* pour former des liaisons covalentes (Dans des liaisons covalentes proprement dites peuvent être impliquées les orbitales atomiques occupées par des électrons célibataires. Le nombre de ces orbitales existantes dans l`état fonadamental de l`atome peut être agrandi par la découplation des électrons occupant une sous-couche de valence énergétiquement inférieure, suivie[2] de la promotion de la moitié des électrons découples dans des orbitales vacantes d`une sous-couche de valence d`énergie plus élevée; ce processus, endothermique, est équilibré par la formation des liaisons, dont l`effet est exothermique).

---

(1) Plus précisement, c`est la conséquence du pouvoir pénétrant, respectivement de la disponibilité de se laisser pénétrées des sous-couches respectives.

(2) Les deux "étapes" sont, en fait, concomitentes, dans le respect du principe de Pauli (n`admettant pas l`occupation d`une orbitale atomique par deux électrons de spins parallèles).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En ce qui concerne **la stabilité** des différents degrés d`oxydation d`un certain métal, on doit souligner encore une fois que le degré d`oxydation est une notion *conventionnelle, formelle*, qui ne représente pas dans tous les cas une charge électrique *réele*(1). Par conséquent, la discussion sur la stabilité des degrés d`oxydation des métaux doit faire les différences nécessaires entre la stabilité (ou l`existance) d`un certain degré d`oxydation du métal envisagé en état ionique (ions gazeux, ions solvatés ou composants des réseaux ioniques) ou dans des composés covalents.

Par conséquence, l`existance et la stabilité d`un degré d`oxydation quelconque d`un élément métallique, doivent être considérées dans les termes d`une **compétition** (bilan) entre **les facteurs opposants, endothermiques** (énergies d`ionisation, énergies de promotion) et **les effets favorisants, stabilisants, exothermiques** (solvatation des ions, formation des réseaux ioniques, formation de liaisons covalentes). Ajoutons que la stabilité inhérente de certaines **configurations électroniques** peut agir, suivant le cas, soit en la faveur, soit en la défaveur de la formation et de la stabilité de certains degrés d`oxydation et que la nature essentiellement ionique ou essentiellement covalente des différents degrés d`oxydation des métaux (et donc de leurs composés correspondants) est largement déterminée par **les effets de polarisation**.

Etant donné que l`image la plus simple des degrés d`oxydation est celle qui considère la formation d`un état purement ionique, la facilité d`atteindre un degré d`oxydation $+n$ dépend de la facilité d`enlever **n** électrons de l`état fondamental de l`atome envisagé; donc les valeurs élevées **des énergies d`ionisation** (dont les tendances d`évolution ont été déjà discutées(2)) s`opposent à l`existance et à la stabilité des degrés d`oxydation positifs, non seulement pour les états ioniques mais aussi pour les états covalents des atomes.

- A l`exception des atomes très volumineux, l`enlèvement de quatre électrons nécessite une *énergie d`ionisation* trop élevée, impossible à compenser par des effets exothermiques (solvatation, formation de réseau); par suite, *les composés ioniques* des métaux sont limités au ceux contenant M^+, M^{2+}, M^{3+} et, très rarement, M^{4+} .(3)
- D`autre part, dans les *composés covalents,* même si le degré d`oxydation ne représente qu`une charge fictive, la charge réele correspondant à un degré d`oxydation (+VII) du manganèse, par exemple, est *plus élevée* que celle correspondant au manganèse (+VI), donc l`effet *endothermique* associé à l`obtention des degrés d`oxidation augmente avec l`élévation des degrés d`oxydation d`un métal donné, pouvant être associés aux énergies d`ionisation respectives.

(1) C`est le cas seulement pour les états ioniques.

(2) Paragraphe III.3.

(3) Par exemple le plomb en PbF_4. Les degrés d`oxydation (+VII), (+VI) du Mn en MnO_4^-, $Mn_2O_4^-$ etc., correspondent à des charges formelles, les ions respectifs étant formés par des liaisons covalentes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• En ce qui concerne *les énergies de promotion* mises en jeu pour rendre les orbitales atomiques disponibles pour la formation des liaisons covalentes, on doit observer que ces énergies augmentent avec l`augmentation de *l`inertie* des paires d`électrons à découpler et de *la séparation énergétique* des sous-couches de valence.

On a vu déjà[1] que certains **configurations électroniques** de l`état fondamental, très stables, déterminent des énergies d`ionisation élevées.
D`autre part, l`enlèvement, de l`état fondamental, d`un certain nombre d`électrons, peut conduire à des configurations électroniques plus stables, favorisant la formation des degrés d`oxydation correspondants.
A cet égard, on doit tirer au clair *la nature* des électrons enlevés afin d`atteindre un degré d`oxydation quelconque.
Une manière simpliste d`aborder cette problème est de supposer qu`on doit éliminer les électrons dont l`énergie est la plus élevée; mais, en fait, la nature des électrons enlevés est déterminée par *la stabilité d`ensemble* du cation (réel ou hypothétique) correspondant au degré d`oxydation envisagé.

Par exemple, en raison de stabilité d`ensemble, la configuration électronique de tous les ions $M^{2+}$ des métaux de la première série de transition est $3d^n4s^0$ (étant donné que l`effet d`écran d`orbitale *4s* est plus fort que celui d`orbitale *3d*, l`enlèvement des électrons *4s* conduit à un état énergétique plus stable des ions M^{2+}, car *la charge nucléaire* "resentie" par une sous-couche périphérique hypothétique *4s*, résultée par l`élimination de deux électrons *3d* serait plus faible.

La solvatation et **la formation des réseaux** étant des processus *exothermiques*, peuvent conduire à la stabilisation des ions instables à l`état gazeux, en raison des énergies d`ionisation très élevées.

Par exemple l`aluminium ne peut pas exister sous forme d`ions libres (gazeux) $Al^{3+}_{(g)}$, mais $AlF_{3(s)}$ et $[Al(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$, par exemple, contienent des ions Al^{3+}.

D`autre part, **la formation de liaisons covalentes** fortes peut stabiliser (en raison du fort effet exothermique associé) des degrés d`oxydation élevés.

A cet égard on doit noter que les liaisons covalentes *fortes* sont favorisées par un caractère *moins diffus* des orbitales atomiques impliquées en liaisons (les orbitales de valence deviennent de plus en plus diffuses au fur et à mesure que la valeur du nombre quantique principal, donc la distance du noyau, augmentent).

L`existence des métaux en degrés d`oxydation élevés surtout sous forme de composés covalents est la conséquence des effets de **polarisation**. Autrement dit, les cations (réels ou hypothétiques) de charge très élevée ont une grande capacité polarisante de la densité de charge de l`anion.

(1) Paragraphe III.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les effets de polarisation peuvent être traités, qualitativement, à l`aide **des règles de Fajans**, qui estiment le degré de caractère non-polaire (*covalent*) d`une liaison supposée *ionique*, en opérant avec deux concepts:
- *capacité (pouvoir) polarisante du cation*: la capacité du cation de polariser (de déformer) l`anion, c`est - à - dire d`attirer vers lui la densité de charge négative et de repousser le noyau de l`anion;
- *polarisabilité de l`anion*: la disponibilité de l`anion de se laisser déformé.
Le fondament des règles de Fajans est la relation entre *les tailles* (rayons), *les charges* électriques et *les configurations* électroniques des ions (réels ou hypothétiques) formant une liaison supposée ionique. Ainsi:
- le caractère non-polaire (covalent) d`une liaison chimique est favorisé par des cations de petite taille et ayant une charge électrique élevée et par des anions volumineux et de charge élevée;
- les cations ayant 18 électrons dans leur couche de valence[1] (configuration de pseudo-gaz noble) ont une capacité polarisante plus grande que les cations ayant une couche de valence de 8 électrons[2] (configuration de gaz noble).

· Comparons deux cations de même charge et de rayons similaires, Cu^+ et Na^+, par exemple[3].
· C`est évident que la charge nucléaire effective est plus grande dans le cas du $Cu^+$ que dans celui du $Na^+$ (en raison du faible effet d`écran des orbitales *3d*, complètement remplies, du Cu^+); par suite, un anion situé dans le voisinage du Cu^+ "resentira" l`action d`une charge positive plus grande que dans le voisinage d`un ion Na^+ et sera déformé de plus.
· D`autre part, le cation est, lui aussi, déformé, en quelque mesure, par l`anion, dans le sens que sa couche de valence est "repoussée" vers la direction opposée à l`anion. Etant donné qu`une couche de valence contenant des orbitales *d* est plus "déformable" qu`une couche contenant seulement des orbitales *s* et *p* (en raison de la directivité plus prononcée des orbitales *d*), la charge du noyau sera encore plus "exposée" dans le cas du $Cu^+$; un cation ainsi polarisé augmente de plus la polarisation de l`anion et, par conséquence, le degré de covalence de la liaison cation-anion.

L`évolution du nombre** et de **la stabilité des degrés d`oxydation des métaux dans les blocs *s, p, d, f* est la conséquence du bilan de *tous* ces facteurs mentionnés ci-dessus.

(1) Les cations des métaux de transition (d).
(2) Les cations des métaux représentatifs (s, p).
(3) Cu^+: [Ar] $3d^{10}$; Na^+: [He] $2s^2$ $2p^6$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.1.2.2. Evolution des degrés d`oxydation des métaux du bloc s

Généralement, dans leurs composés, les métaux représentatifs ont la tendance de réaliser la configuration électronique *du gaz noble le plus proche*. Etant donné leur position dans le tableau périodique, c`est - à - dire la configuration électronique de leur couche de valence ($ns^1$ dans le groupe 1A, $ns^2$ dans le groupe 2A) et les valeurs généralement peu élevées de leurs énergies d`ionisation(1) (les moins élevées dans les périodes correspondantes), les métaux du type *s* ont généralement la tendance à former **des composés ioniques**(2), contenant des ions métalliques M^+ (groupe 1A), respectivement M^{2+} (groupe 2A), dont la configuration électronique est celle du gaz noble précédent.

Autrement dit, dans *le bloc s* le degré d`oxydation des métaux est **unique**, étant numériquement égal au numéro du groupe: (+I) dans le groupe 1A et (+II) dans le groupe 2B.

• L`inexistence des degrés d`oxydation (positifs) supérieurs aux degrés du groupe est justifiée par les énergies d`ionisation théoriques (nécessaires pour enlever des électrons occupant des sous-couches de coeur), trop élevées pour pouvoir être compensées par des facteurs thermodynamiques exothermiques.

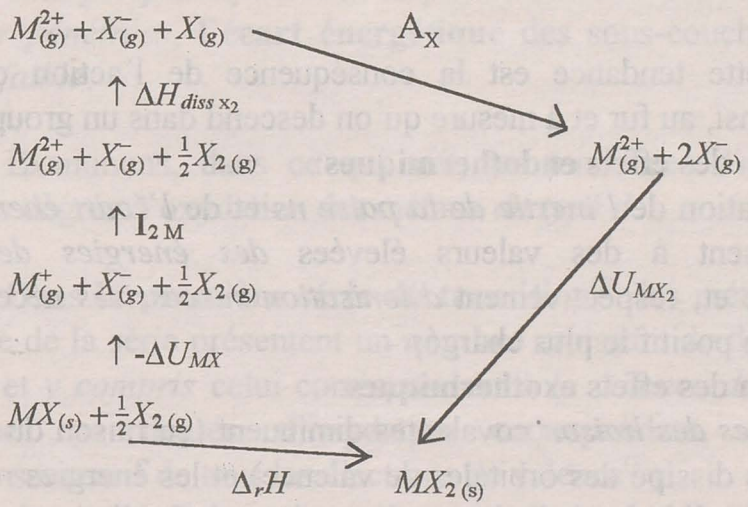
• Par suite, l`unicité du degré d`oxydation (+I) dans le groupe *des alcalins* est hors de commentaires.

• En ce qui concerne le groupe *des alcalino-terreux*, l`effet endothermique associé à la formation des ions M^+ est sensiblement moins élevé que celui associé à la formation des ions M^{2+} et, pourtant, les alcalino-terreux ne forment que des ions M^{2+}, car les effets exothermiques (énergie de solvatation ou énergie réticulaire) sont beaucoup plus élevés dans le cas des ions M^{2+} (3) que dans celui des hypothétiques M^+, ainsi que la formation d`un tel ion M^+ serait simultanée à sa *dismutation* ($2M^+ \rightarrow M + M^{2+}$).

(1) En général largement compensées par les effets de solvatation ou de réseau.
(2) Sauf pour les exceptions (généralement les composés du lithium et du bérylium, certains composés du magnésium, en raison des énergies d`ionisation élevées).
(3) En raison de rayons ioniques plus courtes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cette tendance est tres facile à observer dans un cycle thermochimique (Born - Haber)[1]:



Noter que généralement, $\Delta H_{diss\,X_2}$ et A_X compensent approximativement les autres effets impliqués, sauf les énergies réticulaires, $\Delta U_{MX} << \Delta U_{MX_2}$.

IV.1.2.3. Evolution des degrés d`oxydation des métaux du bloc p

Dans le **bloc p** des métaux[2] on a **deux** degrés d`oxydation possibles: l`un, **supérieur**, correspondant au *numéro du groupe*, (réalisant la configuration de la couche de valence de pseudo-gaz noble, de 18 électrons) et l`autre, **inférieur** (*avec deux unités plus bas* que le premier[3], correspondant à une configuration de la couche de valence de 18 + 2 électrons, en raison de la retention de **la paire inerte ns^2)**[4].

L`inertie de la paire d`électrons occupant la sous-couche de valence **ns** est la conséquence du *caractère pénétrant* de cette orbitale; ce caractère pénétrant augmente dans les groupes avec l`augmentation du nombre quantique principal **n** et dans les périodes avec l`augmentation de la charge nucléaire effective, ainsi que l`orbitale **ns** est de plus en plus attirée vers le noyau, en perdant son caractère de valence (devenant donc orbitale de coeur).

(1) Effets endo: $I_{2\,M}$, $\Delta H_{diss\,X_2}$; effets exo: $U_{MX\,(s)}$, $U_{MX_{2\,(s)}}$, A_X.
(2) Configuration électronique de la couche de valence à l`état fondamental: $ns^2\,np^n$ (n = 1-3).
(3) Par exemple Ga(III), Ga(I); Pb(IV), Pb(II); Bi(V), Bi(III).
(4) L`inexistence des degrés d`oxydation intermédiaires (par exemple Ga(II) a la même justification que l`inexistence des ions M^+ dans le cas des alcalino-terreux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par suite, en *descendant* dans un **groupe**, la stabilité du degré d`oxydation **supérieur diminue** et celle du degré d`oxydation **inférieur augmente**.

En fait, cette tendance est la conséquence de l`action de *plusieurs facteurs*; ainsi, au fur et à mesure qu`on descend dans un groupe:

◆ Sur le plan des effets **endothermiques**:

- l`augmentation de *l`inertie de la paire ns* et de *l`écart énergétique ns - np* conduisent à des valeurs élevées *des énergies de promotion* électronique et, respectivement *d`ionisation successives* nécessaires pour obtenir l`ion positif le plus chargé;

◆ Sur le plan des effets **exothermiques**:

- *les énergies des liaison* covalentes diminuent (en raison du caractère de plus en plus dissipé des orbitales de valence) et les énergies réticulaires et d`hydratation diminuent également (en raison de la diminution du rapport charge / rayon).

En conclusion, étant donné que les effets énergétiques *endothermiques* ne sont pas compensés par les effets *exothermiques*, dans **le bloc p la stabilité** du degré d`oxydation **maximale diminue** dans les groupes.

IV.1.2.4. Evolution des degrés d`oxydation des métaux de transition (bloc d)

Les métaux de transition présentent *une gamme plus large* de degrés d`oxydation, généralement positifs[1]. Ainsi, un métal donné présente un degré d`oxydation **maximal**, numériquement égal au numéro du groupe[2] et *plusieurs* degrés d`oxydations **plus bas**, qui différent (entre eux) avec **une unité.** Généralement, les métaux de transition présentent le degré d`oxydation +II, *de stabilité variable* (dans des composés en principal *ioniques*) et plusieurs degrés d`oxydation plus élevés, correspondant, théoriquement, à l`enlèvement successif *d`un électron*.

La multiplicité des degré d`oxydation dans le cas des métaux de transition se justifie par l`existence d`un nombre assez grand d`électrons dans des sous-couchess de valence d`énergies assez *voisines*.

(1) Des nombres d`oxydations négatifs (ou zéro) peuvent être rencontrés seulement dans des composés de coordination avec des ligands $\pi$ accepteurs, susceptibles d`eloigner du métal la densité de charge électronique et de stabiliser ces degrés d`oxydation.

(2) A l`exception des métaux du groupe 1B (Cu, Ag, Au) dont le degré d`oxydation maximale dépasse le nombre de groupe.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En effet, étant donnés *le caractère pénétrant* des orbitales *ns*, formant, dans le cas de l`état fondamental des métaux de transition, la sous-couche de valence *périphérique*, et la disponibilité des orbitales *(n - 1)d* [1] de se *laisser pénétrées*, **l`écart énergétique** des sous-couches de valence est *assez faible*.

Examinons, dans ce qui suit, les tendances d`évolution les plus générales des degrés d`oxydation des métaux *du type d*.

Dans **la première série de transition**[2], les métaux situés dans la partie gauche de la série présentent un **nombre** croissant de degrés d`oxydation, *inférieurs* à et *y compris* celui correspondant à *la valence du groupe* (pour un métal donné ces degrés d`oxydation correspondant, théoriquement, à l`enlèvement successif de tous les électrons de valence[3]).
Au fur et à mesure qu`on avance vers la partie droite de la série, **la stabilité** des degrés d`oxydation *les plus élevés diminue*, celle des degrés d`oxydation *inférieurs augmente* et **le nombre** des degrés d`oxydation possibles *se réduit*.

Noter que, dans la première série de transition, le fer ($3d^6\ 4s^2$) est le premier élément qui n`arrive pas à atteindre un degré d`oxydation numériquement équivalent à la valence du groupe (VIII)(la charge nucléaire effective étant assez élevée, les effets exothermiques n`arrivent pas à compenser les effets endothermiques), le degré d`oxydation maximal étant VI.

On doit noter également qu`aux facteurs défavorisant les degrés d`oxydation élevés déjà mentionnés[4], un rôle déstabilisant important peut être joué par **les effets stériques** (spécialement dans le cas des métaux de petite taille entourés de ligands volumineux.

Dans les deux autres **séries** de transition (**4d, 5d**) l`évolution des degrés d`oxydation est, généralement, similaire.

En ce qui concerne l`évolution des degrés d`oxydation des métaux du type **d** dans **les groupes**, on doit observer que:

- *l`augmentation des rayons atomiques* est importante entre l`élément *3d* et l`élément *4d* et plutôt faible (en raison de **la contraction des lanthanoïdes**) entre l`élément *4d* et l`élément *5d*.

---

(1) Et, dans la série 5d, des orbitales (n - 2)f.
(2) Configuration de l`état fondamental $3d^n\ 4s^2$, à l`exception du Cr ($3d^5\ 4s^1$) et du Cu ($3d^{10}\ 4s^1$).
(3) Par exemple: **Sc** ($3d^1\ 4s^2$): II, III; **Ti** ($3d^2\ 4s^2$): II, III, IV; **V** ($3d^3\ 4s^2$): II, III, IV, V; **Cr** ($3d^5\ 4s^1$): I, II, III, IV, V, VI etc.
(4) Paragraphe IV.1.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La série des lanthanoïdes (électrons distinctifs dans la sous-couche *4f*) est située entre la deuxième série de transition (*4d*) et la troisième (*5d*); les orbitales *4f* (ayant un très faible effet d`écran) sont très facilement pénétrées par les orbitales *6s* et même *5d*.

- *la séparation énergétique* des sous-couches de valence *diminue* en descendant dans un groupe (les orbitales *ns* devenant de plus en plus pénétrants avec l`augmentation du nombre quantique principal).

Ces tendances ont comme résultat qu`en descendant dans **un groupe** de métaux de transition les orbitales de valence deviennent de plus en plus **disponibles** pour la formation des liaisons covalentes et, par suite, le degré d`oxydation **maximal** devient de plus en plus stable(1).

Par exemple, dans le groupe du fer (Fe, Ru, Os, valence du groupe VIII(2)), FeO_4 n`existe pas, RuO_4 est instable et OsO_4 se forme très facilement.

IV.1.2.5 Evolution des degrés d`oxydation dans le bloc f

Le bloc **f** est le plus hétérogène en ce qui concerne les tendances des degrés d`oxydation des éléments composants.

Dans la série **des lanthanoïdes** (sous-couches de valence *4f, 5d, 6s*, sous-couche concernée par le remplissage **4f**), le phenomène **de contraction** (présent, en certaine mesure, dans toutes les périodes) est *particulièrement prononcé* (en raison du très faible effet d`écran des orbitales *4f*, remplies successivement), conduisant à une *diminution substantielle* des rayons atomiques(3).

• Dans les états *atomiques* (fondamentaux) *la séparation énergétique* des sous-couches de valence, notamment des sous-couches *4f - 5d*, est très *faible*(4). L`obtention d`un ion M^+ correspond à l`enlèvement d`un électron occupant l`orbitale *6s* (l`état énergétique ainsi obtenu état le plus *stable*).

Parmi les orbitales formant la couche de valence de l`état fondamental, l`orbitale *6s* a *l`effet d`écran* le plus fort, ainsi que l`enlèvement d`un électron occupant cette orbitale augmente le plus *la charge nucléaire effective* "resentie" par la sous-couche périphérique de l`ion formé.

---

(1) La diminution de la stabilité des degrés d`oxydation supérieurs est associée à l`augemntation de leur caractère oxydant et la diminution de la stabilité des degrés d`oxydation inférieurs à l`augmentation de leur caractère réducteur.

(2) Fe: [Ar] $3d^6\ 4s^2$; Ru: [Kr] $4d^7\ 5s^1$; Os: [Xe] $4f^{14}\ 5d^6\ 6s^2$.

(3) D`environ 25%.

(4) Ainsi que la configuration électronique du gadolinium (Z = 64), par exemple, est [Xe] $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$ au lieu de [Xe] $4f^8\ 6s^2$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• Dans *les ions* M^+, l`augmentation de la charge nucléaire effective a comme résultat *une séparation énergétique* plus *nette* des sous-cuoches de valence, dans le sens que les orbitales *4f* (dont l`effet d`écran est plus faible) sont attirées de plus vers le noyau, leur énergie devenant ainsi sensiblement plus *basse*; par suite, la seconde et la troisième ionisation aura lieu avec l`enlèvement successif de deux électrons occupant les sous-couches *6s et 5d*; la charge nucléaire effective "resentie" par les électrons restants dans les orbitales *4f* sera encore plus grande et les ions $\mathbf{M^{3+}}$ des lanthanoïdes (ayant la configuration électronique *[Xe] 4f n, n = 1-14)* seront très *stables*, la sous-couche *4f* devenant pratiquement sous-couche *de coeur*.

• L`énergie très basse des orbitales périphériques *4f* dans les ions $M^{3+}$ des lanthanoïdes *ne permet pas* une ionisation plus avancée, l`énergie d`ionisation supplémentaire nécessaire pour passer de M^{3+} à M^{4+} ne pouvant pas être compensé par des effets exothermiques.

En conclusion, **les lanthanoïdes** forment *presque exclusivement* **des ions** $\mathbf{M^{3+}}$ (1), leurs *composés* sont presque totalement **ioniques** et, généralement, peuvent être considérés comme des ions $\mathbf{M^{3+}}$ entourés par des anions.

Dans la série **des actinoïdes** (sous-couches de valence *5f, 6d, 7s*, sous-couche concernée par le remplissage notamment **5f**), en raison de l`augmentation des nombres quatiques principaux des sous-couches de valence, leur *écart énergétique* dans l`état fondamental est *encore plus faible* que dans le cas des lanthanoïdes. Par suite, *la succession énergétique* des sous-couches de valence n`est pas la même pour la série entière, elle dépendant de *la nature* de l`élement(2) et de son *degré d`oxydation*.

La chimie **des actinoïdes** est comparée usuellement avec celles des métaux *de transition* (séries *3d, 4d, 5d*) ou *des lanthanoïdes* (série *4f*), *les similitudes* relatives étant déterminées par le caractère (**de valence** ou **de coeur**) des orbitales **5f**.

Les premiers cinq éléments de la série (de thorium, Z = 90, à plutonium, Z = 94) ont une chimie ressemblante à celle des métaux **de transition**, dans le sens qu`ils présentent des degrés d`oxydation **variables**(3).

---

(1) Sont connues quelques *exceptions*:
- Eu^{2+} (f^7), Ce^{4+} (f^0), Yb^{2+} (f^{14}), stabilisés par la configuration électronique;
- Sm^{2+} (f^6), Tm^{2+} (f^{13}), stabilisés par un bilan favorable des énergies d`ionisation, d`atomisation et réticulaire.

(2) Par exemple: Th (Z=90): [Rn] $6d^2\ 7s^2$; U (Z=92): [Rn] $5f^3\ 6d^1\ 7s^2$;
Am (Z=95): [Rn] $5f^7\ 7s^2$.

(3) Par exemple: UCl_3, UBr_4, UF_6^-, UF_6.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Grace aux *énergies comparables* des orbitales *5f, 6d, 7s* les orbitales **5f** ont un comportament **d`orbitales de valence**, *disponibles* à former des liaisons; l`augmentation des degrés d`oxydation positifs ne provoque pas la diminution drastique de l`énergie des orbitales *5f* (à la manière observée dans le cas des orbitales *4f* des lanthanoïdes).

Les orbitales *5f* étant plus éloignées du noyau, elles sont moins affectées de la charge nucléaire que les orbitales *4f*. Par suite même après l`atteinte du degré d`oxydation (+III) les orbitales 5f des premiers cinq actinoïdes préservent leur caractère de valence.

En conséquence, **les premiers cinq** actinoïdes (commme les métaux de transition) présentent une *gamme assez large* de degrés d`oxydation (y compris supérieurs à (+III)) et forment *des composés* prédominant **covalents**.

En avançant vers *la droite* de la série, la ressemblence aux métaux de transition diminue et les actinoïdes deviennent de plus en plus ressemblants aux **lanthanoïdes**.

Le changement de comportement devient évident à partir du *curium* (Cm, Z = 96), dont le nombre des degrés d`oxydation possibles commence à *diminuer*. Pour les éléments situés après *le californium* (Cf, Z = 98), la ressemblence aux *lanthanoïdes* devient très *nette*, le degré d`oxydation **+III** étant **presque exclusif** et le caractère **ionique** des composés devenant de plus en plus prononcé.

La contraction des actinoïdes au long de la série *5f* (en raison du faible effet d`écran des orbitales *5f*) a une magnitude comparable à la celle des lanthanoïdes.

Par suite, en avançant vers la droite de la série la charge nucléaire effective devient de plus en plus élevée ainsi que les orbitales *5f* (remplies progressivement) perdent, progressivement, leur caractère de valence, devenant des orbitales **de coeur**.

Noter que les actinoïdes situés *au fin* de la série sont **radioactifs**, leur radioactivité étant assez forte pour rompre les liaisons.

Tous ces aspects concernant l`évolution des degrés d`oxydation des métaux ne représentent que des tendances générales que doivent être particularisées aux cas concrets.

IV.2. Caractère électrochimique des métaux

Un autre propriété chimique fondamentale des métaux est leur tendance à *ioniser dans les solutions*, la mesure directe de cette tendance étant le carctère ou **le potentiel électrochimique**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2.1. Potentiels électrochimiques

Chaque métal a une certaine *aptitude* à ioniser dans solution; cette aptitude (nommée par Nernst *potentiel de dissolution*) est caractérisée par la valeur du *potentiel* associé au procès:

$$M_{(s)} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} M^{n+}_{(aq)} + ne^-$$

nommé **potentiel électrochimique** ou **potentiel d`électrode**.

Voyons quelle est *la source* de ce potentiel.

A l`immersion d`un métal M dans une solution contenant ses propres ions M^{n+}, à **la surface** du métal se développent *deux processus contraires*: *la "dissolution"* du métal (en envoyant dans solution des ions M^{n+} la surface du métal se charge *négativement*) et *le "rattrapage"* d`électrons par les ions $M^{n+}$ présents dans la solution (les ions $M^{n+}$ ayant une certaine tendance de refaire l`état métallique). Par suite, à la surface du métal se forme une **couche double** de charges opposées, *électrons-ions hydratés* (assimilable à un *condensateur*, figure IV.1).

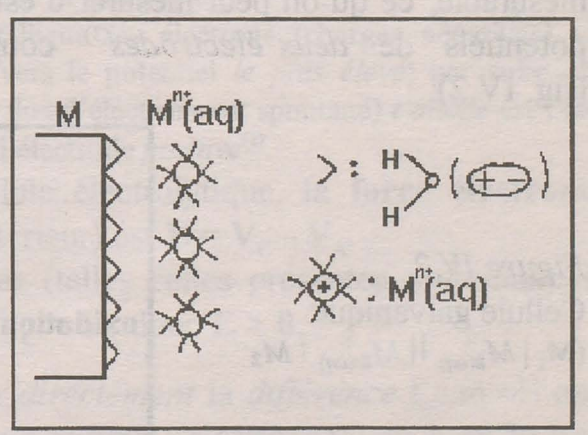


Figure IV.1
Couche double à l`interface d`un métal M plongé dans une solution contenant des ions $M^{n+}_{(aq)}$.

Entre *les charges opposées* de cette **couche double** s`établit une *différence de potentiel* dite **potentiel électrochimique** ou **potentiel d`électrode** (le conducteur métallique en contact avec / ou partie d`une *interface*[1] dans laquelle s`établit une *différence de potentiel* étant nommé **électrode**).

(1) L`interface est notée " | ", par exemple $M_{(s)} \mid M^{n+}_{(aq)}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En fait, la représentation schématique d`une **électrode** a *la signification* d`une **demi-réaction** dans laquelle les ions *positifs* se déplacent *de gauche à droite* et les ions *négatifs* (ou les électrons) se déplacent *de droite à gauche*.

Par exemple:

Electrode	Demi - réaction impliquée
$Ag_{(s)} \mid Ag^{+}_{(aq)}$	$Ag_{(s)} \rightarrow Ag^{+}_{(aq)} + e^{-}$
$Ag^{+}_{(aq)} \mid Ag_{(s)}$	$Ag^{+}_{(aq)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$
$Pt_{(s)} \mid H_{2\,(g)} \mid H^{+}_{(aq)}$	$\frac{1}{2}H_{2(g)} \rightarrow H^{+}_{(aq)} + e^{-}$

En conclusion **le potentiel électrochimique** (potentiel **d`électrode**) d`un métal donné est le potentiel associé à sa **demi-réaction** de **réduction**.

Une demi-réaction de **réduction** (soit $M^{n+}_{1(aq)} + ne^{-} \rightarrow M_1$) est partie d`une **réaction globale** contenant également une demi-réaction **d`oxydation**(1) (soit $M_2 \rightarrow M^{m+}_{2} + me^{-}$) la différence entre les potentiels associés aux deux *demi-réactions* étant **la force électromotrice**(2) de la réaction globale.

C`est *le fondament théorique* de la détermination *pratique* des potentiels électrochimiques des métaux.

C`est évident que le potentiel d`électrode d`un métal isolé n`est pas mesurable, ce qu`on peut mesurer c`est seulement **la différence** entre les potentiels de *deux électrodes*(3) couplées dans une *cellule galvanique* (fig. IV.2).

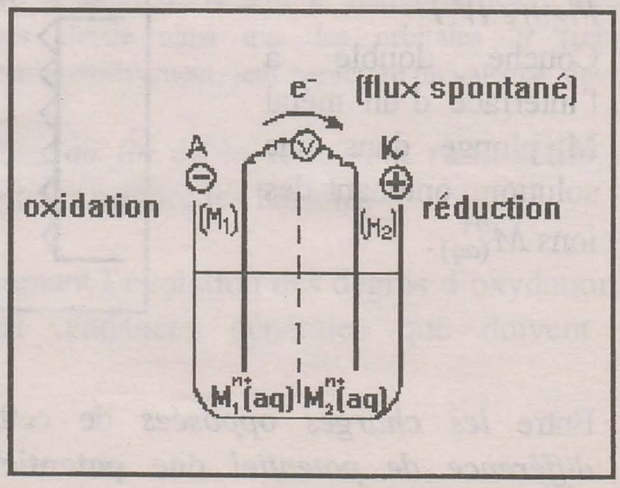


Figure IV.2.
Cellule galvanique
($M_1 \mid M^{+}_{1(aq)} \parallel M^{+}_{2(aq)} \mid M_2$

(1) Dans le respect de la loi de conservation de la masse.

(2) La force électromotrice (notée f.e.m. ou E) est la différence de potentiel, mesurée sans débit de courant, entre deux électrodes.

(3) L`une, le siège d`une demi-reaction *d`oxydation*, **l`anode** et l`autre, le siège d`une demi-réaction de *réduction*, **la cathode**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans une cellule galvanique les deux *demi-réactions* composant la réaction globale (l`une de réduction et l`autre d`oxydation) se développent dans des *demi-cellules* (séparées par une diaphragme); une telle cellule transforme **l`énergie chimique** de *la réaction globale* en **énergie électrique**, *mesurable* (et récuperable) dans un circuit *extérieur*.

En effet, un *schéma* d`une cellule galvanique telle celle présentée dans la figure III.2. signifie que les deux *demi-réactions*, développées dans les deux *demi-cellules*, sont:

$$\underset{(1)}{M_{1(s)} \rightarrow M^{n+}_{1(aq)} + ne^-} \; ; \; \underset{(2)}{M^{m+}_{2(aq)} + me^- \rightarrow M_{2(s)}}$$

Autrement dit un schéma tel $M_1|M^{n+}_{1(aq)}||M^{m+}_{2(aq)}|M_2$ correspond à une *réaction globale*:

$$mM_{1(s)} + nM^{m+}_{2(aq)} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} mM^{n+}_{1(aq)} + nM_{2(s)} \; ,$$

dans laquelle, les électrons "libérés" dans la demi-réaction (1) sont "rattrapés", après le passage, en **flux spontané**, par le circuit extérieur, dans la demi-réaction (2).(1)

C`est-à-dire que le couple $M_1|M^{n+}_{1(aq)}$ , qui est le siège d`une demi-réaction **d`oxydation** est **l`anode** et le couple $M^{m+}_{2(aq)}|M_2$, le siège d`une demi-réaction **de réduction**, est **la cathode**.

> Dans un conducteur métallique les électrons (charges négatives) vont du potentiel *le moins élevé* vers le potentiel *le plus élevé*; par suite, dans les cellules galvaniques (où le flux d`électrons est spontané) *l`anode* est l`électrode *négative* et *la cathode* est l`électrode *positive*(2).

Généralement, dans une cellule électrolytique, **la force électromotrice** (*mesurable* dans le circuit extérieur) est $\mathbf{E = V_C - V_A}$.

Dans *les cellules galvaniques* (telles celles présentée ci-dessus), le flux électronique étant *spontané*, $\mathbf{V_C > V_A}$ donc $\mathbf{E > 0}$.(3)

On peut donc *mesurer directement* la *différence* f.e.m.=E entre les potentiels électrochimiques des *deux métaux* (électrodes), ou bien le potentiel *d`une électrode* en fonction de *la force électromotrice* du couple et du potentiel de *l`autre* électrode, pris comme **électrode de référence**.

---

(1) Un schéma tel $M_2|M^{m+}_{2(aq)}||M^{n+}_{1(aq)}|M_2$ indique le couple $M_2|M^{m+}_{2(aq)}$ comme siège d`une demi-réaction d`oxydation (anode) et le couple $M^{n+}_{1(aq)}|M_1$ comme siège d`une demi-réaction de réduction (cathode).

(2) Par opposition, dans les cellules d`électrolyse, l`anode est positive et la cathode est négative.

(3) Dans les cellules d`électrolyse, le flux étant pulsé (non spontané) $V_C < V_A$, $E < 0$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Si le potentiel de l`électrode de référence est pris, *conventionnellement*, égal à **zéro**, par mesure (de la f.e.m. de la cellule) on obtient **un potentiel d`électrode rélatif** (ne dépendant pas du potentiel *vrai* que par une constante)(1).

*L`électrode de référence* adoptée est **l`électrode standard à hydrogène**, **ESH**, appellée également **électrode normale à hydrogène, ENH** $(Pt|H_{2_{(g)}}\ 1\text{bar}|H^+_{(aq)}\ a_{H^+}=1)$(2).

La demi-réaction dont cette électrode est le siège est:

$$2H^+_{(aq)} + 2e^-(Pt) \underset{\rightarrow}{\leftarrow} H_{2(g)}$$

La f.e.m. d`une *cellule* dont l`une des électrodes est une *électrode normale à hydrogène* définit donc en **grandeur** et en **signe le potentiel d`électrode standard**(3) d`un couple quelconque $M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}$.

En effet, soit une telle cellule:

$$Pt|H_{2_{(g)}}|H^+_{(aw)}||M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}$$

Le schéma de cette cellule indique qu`à l`électrode à hydrogène se produit une demi-réaction *d`oxydation* $(H_{2_{(g)}} \rightarrow 2H^+_{(aq)} + 2e^-)$, donc le couple $H_{2_{(g)}}|H^+_{(aq)}$ est *l`anode*, le couple $M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}$ étant le siège d`une demi-réaction de *réduction* $(M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)})$, jouant le rôle de *la cathode*.

La f.e.m. standard(4), E^0, de cette cellule:

$$E^0 = V_C - V_A = \varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M} - \varepsilon^0_{H_{2\,(g)}|H^+_{(aq)}} = \varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M} - 0 = \varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}}\ (>0)^{(5)}$$

Symétriquement, pour une cellule telle:

$$M|M^{n+}_{(aq)}||H^+_{(aq)}|H_{2\,(g)}|Pt,$$

l`anode est le couple $M|M^{n+}_{(aq)}$ (*oxydation*), *la cathode* est le couple $H^+_{(aq)}|H_{2\,(g)}$ (réduction) et:

$$E^0 = V_C - V_A = \varepsilon^0_{H^+_{(aq)}|H_{2\,(g)}} - \varepsilon^0_{M|M^{n+}_{(aq)}} = -\varepsilon^0_{M|M^{n+}_{(aq)}}\ (>0)^{(6)}$$

d`où $\varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M} < 0$.

---

(1) Le potentiel *absolu* de l`électrode de référence, qui s`élimine par différence dans l`expresion $E = V_C - V_A$.

(2) Un fil ou une lame de platine platiné, en contact avec une solution normale de H_2SO_4 ou HCl, ayant $a_{H^+} = 1$, saturée avec hydrogène gazeux, $p_{H_2(g)} = 1bar$.

(3) Correspondant à $a_{M^{n+}_{(aq)}} = 1$.

(4) Définie en conditions standard, en solutions aqueuses, les activités de toutes les espèces chimiques impliquées étant supposées égales à l`unité.

(5) ε^0: potentiels d`électrode standard.

(6) La valeur f.e.m. d`une cellule galvanique étant positive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Donc **les potentiels électrochimiques (d`électrode)** des métaux, définis en *grandeur* (magnitude) et *signe* par rapport au potentiel d`électrode normale à hydrogène et présentés dans les tables[1] (annexe IV) sont des potentiels d`électrode **standard** reflétant *l`aptitude* des métaux concernés à **l`échange électronique** dans des réactions de **réduction**, $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$, étant associés, de point de vue *thermodynamique*, aux **enthalpies libres molaires standard** ΔG^0 de la réaction de **réduction**.

Par exemple, la valeur $\varepsilon^0_{(Zn^{2+}|Zn)} = -0,76\ V$ (annexe IV) représentant **le potentiel électrochimique (d`électrode) standard** du zinc, reflète *l`aptitude* des ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ à être **réduits** à zinc métallique, en solution aqueuse dont l`activité des ions hydratés $Zn^{2+}_{(aq)}$ est égale à l`unité, à une température de 298 K.

Par opposition, *l`aptitude* du zinc métallique à être **oxidé** en solution aqueuse, à 298 K (l`activité des ions $Zn^{2+}_{(aq)}$ dans la solution ainsi résultée étant égale à l`unité) est reflétée par **le potentiel standard d`oxydation,** $\varepsilon^0_{Zn|Zn^{2+}} = 0,76$ V.

Les valeurs **des potentiels standard d`électrode** peuvent etre déterminées également pour des couples tels $MnO^-_{4(aq)}|Mn^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}|Fe^{2+}_{(aq)}$, $Cr_2O^{2-}_{7(aq)}|Cr^{3+}_{(aq)}$ etc. les valeurs ε^0 concernées étant présentées également dans des tables (annexe IV).

Par exemple pour le couple (electrode) $MnO^-_{4(aq)}\ |\ Mn^{2+}_{(aq)}$ le potentiel d'électrode standard ε^0, qui représente la f.e.m. standard de la réaction:

$$MnO^-_{4(aq)} + 5e^- + 8H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O\ ,$$

peut être déterminé en plongeant une électrode de platine (inerte) dans un mélange (solution aqueuse) contenant les ions hydratés MnO^-_4, Mn^{2+}, H^+ d'activités égales à l'unité (donc à pH = 0).

IV.2.2. Comportement électrochimique des métaux

Le comportement des métaux en solutions aqueuses, c'est - à - dire leur *aptitude* aux **échanges électroniques** (mesurée par les potentiels d'électrode) se manifeste dans des *réactions* chimiques *d'oxydo-réduction* (**redox**) dont l'évolution est déterminée, en grande mesure[2], par **le bilan thermodynamique** des demi-réactions composants.

(1) Le plus souvent à 298 K.

(2) Une contribution importante ayant les facteurs cinétiques aussi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Rappelons que l'évolution d'une réaction chimique quelconque est déterminée, du point de vue *thermodynamique,* par *la différence d'enthalpie libre molaire*, ΔG, définie par l'isotherme van't Hoff:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTl_nQ^{(1)}$$

C'est - à - dire que la réaction est **spontanée** dans *le sens thermodynamique* (de gauche à droite) lorsque $\Delta G < 0$.

Dans *le cas particulier* d'une réaction **redox** (susceptible à se développer dans une cellule galvanique), *la différence d'enthalpie libre molaire* ΔG peut être exprimée également: $\Delta G = -Z\mathscr{F}E^{(2)}$; ou, dans des conditions standard, $\Delta G^o = -Z\mathscr{F}E^{o\ (2)}$, ce qui signifie qu'une telle réaction est **spontanée** dans *le sens thermodynamique* si **E > 0,** respectivement, dans des conditions standard, si $E^0 > 0$.

Le remplacement des expressions $\Delta G, \Delta G^0$ (ci - dessus) dans l`isotherme van`t Hoff conduit à *la relation de Nernst*:

$$E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln Q^{(2)}$$

ou encore:

$$E = E^0 - \frac{0,059}{Z} \ln Q \text{ à } T = 25^oC\ (298\ K)^{(3)}.$$

On peut démontrer que les relations ci-dessus, rélatives aux réactions redox globales, peuvent être appliquées également aux **demi-réactions**[4] les composant, écrites, toutes **les deux**, dans le sens de la **réduction**.

Ainsi, soit une demi-réaction (reversible, pourant, théoriquement, se produire dans le sens de la réduction autant que dans celui de l`oxydation):

$$M^{n+}_{(aq)} + ne^- \underset{\rightarrow}{\leftarrow} M_{(s)}$$

oxydant réducteur

La différence d`enthalpie libre molaire de cette demi-réaction est $\Delta G = -n\mathscr{F}\varepsilon$, ou, en conditions standard ($a_{M^{n+}_{(aq)}} = 1$) $\Delta G^0 = -n\mathscr{F}\varepsilon^0$,

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,06}{n} \lg \frac{a_{réd}}{a_{ox}} = \varepsilon^0 - \frac{0,06}{n} \lg(1/a_{M^+_{aq}}) \text{ à } 298\ K^{(5)}.$$

Une telle demi-réaction est **spontanée** (en solution aqueuse):

- dans le sens de la *réduction* si $\varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M} > 0$ ($\Delta G^0 < 0$)
- dans le sens de *l`oxydation* si $\varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M} < 0$, donc $\varepsilon^0_{M|M^{n+}_{(aq)}} > 0$.

---

(1) ΔG^0: la différence d`enthalpie libre molaire *standard* (lorsque les activités de toutes les espèces chimiques impliquées en réaction sont égales à l`unite); R: constante molaire des gaz; T: température (0 K); Q: *quotient* de la réaction (exprimé en fonction d`activités); en solutions diluées peut être remplacé par la *constante d`équilibre* K, exprimée en fonction de concentrations molaires.

(2) Z: nombre d`électrons changés; $\mathscr{F}$: faraday (96500 C); E: f.e.m. de la réaction; E^0: f.e.m. *standard.*

(3) Valeur souvent arrondie à 0,06 , représentant (RT | $\mathscr{F}$)2,3 (où T = 298 K, 2,3 est le facteur lié à la conversion ln→lg).

(4) De réduction et d`oxydation.

(5) $a_{M_{(s)}}$ étant prise, par convention, égale à l`unité.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bien entendu qu`*en fait* l`évolution d`une telle demi-réaction est liée à l`évolution de l`autre couple impliqué dans la réaction **redox** *globale*.

De toute façon au moins *en première approximation* les valeurs des potentiels d`électrode standard ($\varepsilon^0_{ox/red}$) constituent une *base d`évaluation* du **caractère réducteur** d`un métal donné autant qu`une *base de comparaison* du caractère réducteur *des couples* **ox | red** différents.

Ainsi les valeurs **négatives élevées** (des $\varepsilon^0_{ox/red}$) sont associées aux **réducteurs forts** et les valeurs **positives élevées** aux **oxydants forts** (plus la valeur négative $\varepsilon^0_{ox/red}$ est élevée plus le caractère réducteur du couple ox | red concerné est fort et plus son caractère oxydant est faible et à l`inverse).

Sur cette base les divers couples ox/red peuvent être *classés* suivant leur *pouvoir réducteur* sur une **échelle d`activité électrochimique** ayant comme point de *référence* la valeur *zéro*(1) *du potentiel d`électrode standard à hydrogène*, **ESH** (les $\varepsilon^0_{ox/red}$ négatives se rangeant à la gauche et les $\varepsilon^0_{ox/red}$ positives à la droite de $\varepsilon^0_{H^+_{(aq)}|H_{2(g)}}$, suivant les valeurs *absolues* croissantes).

◆ Autrement dit, sur une telle échelle, le caractère **réducteur** des couples ox/red *diminue de gauche à droite*; le caractère **oxydant** augmentant en sens *inverse*.

Du point de vue *thermodynamique*, une réaction **redox** a tendance à se déplacer **spontanément** dans le sens correspondant à la transformation de l`oxydant et du réducteur *les plus forts* vers l`oxydant et le réducteur *les plus faibles*.

Par conséquence, on peut noter, comme *tendances générales* que:

- un métal quelconque peut être **oxydé** seulement par un couple ox/red ayant un potentiel d`électrode standard "*plus positif*" et ses ions peuvent être **réduits** seulement par un couple ayant le potentiel d`électrode standard "*plus negatif*" (2).
- les métaux ayant des valeurs $\varepsilon^0_{M^{n+}|M}$ **négatives** peuvent *réduire* les ions $H^+_{(aq)}$ à $H_{2(g)}$ (en réaction avec des acides non-oxydants, tels HCl, H_2SO_{4dil})(3), en s`opposant aux métaux ayant des valeurs $\varepsilon^0_{M^{n+}|M}$ **positives** (inerts en présence d`acides non-oxydants, réagissant seulement sur les acides oxydants, tels HNO_3, $H_2SO_{4\,conc}$, *sans déplacer l' hydrogène*(4)).

---

(1) A 25°C (298 K).

(2) ε^0 (V, à 298 K): Mg^{2+}/Mg: -2,37; Fe^{2+}/Fe: -0,44; Cu^{2+}/Cu: 0,337

$Fe + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + Cu$; $Fe^{2+}_{(aq)} + Mg \rightarrow Fe + Mg^{2+}_{(aq)}$

(3) ε^0(V): Zn^{2+}/Zn = -0,76; $Zn + 2HCl \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + 2Cl^- + H_{2(g)}$

(4) $3Cu + 2HNO_3 \rightarrow 3CuO + 2NO + 2H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- les métaux ayant des valeurs $\varepsilon^0_{M^{n+}|M}$ **négatives élevées** (situés donc vers *l'extrémité gauche* de l'échelle d'activités électrochimiques(1)) sont **très réactifs** (*réducteurs forts, facilement oxydables*); leurs ions sont difficilement à oxyder, par suite ils se présentent sous forme de *composés ioniques* stables, jamais à l'état natif.
- les metaux ayant des valeurs $\varepsilon^0_{M^{n+}|M}$ **positives élevées**(2) (situés donc vers *l'extrémité droite* de l'échelle), dits métaux **nobles**, sont *plutôt inerts* (*rélativement oxydants*), pouvant donc exister à *l'état natif* ou sous forme de *composés facilement réductibles*; généralement ils peuvent *être déplacés* de leurs solutions aqueuses par les métaux **moins nobles**.

On doit observer que certains métaux (notamment les métaux de transition) peuvent se présenter *en solution sous* **plusieurs degrés d'oxydation**(3). Une idée globale de l'évolution des *potentiels redox* de ces métaux est donnée à l'aide des **diagrammes de Frost**.

Les diagrammes de Frost représentent, en somme, une *traduction graphique* de la règle concernant *le sens* d'évolution spontanée d'une réaction **redox** (de l'oxydant et du réducteur les plus forts vers l'oxydant et le réducteur les plus faibles).

Disposons bout à bout (dans un ordre quelconque) deux segments de droite R_1O_1 et R_2O_2, représentant *deux coupless redox*, $ox_1 \mid red_1$ et $ox_2 \mid red_2$, segments dont *les pentes* rélatives sont égales aux *potentiels redox*(4) *standard*, ε^0_1 et ε^0_2 (fig. IV.3).

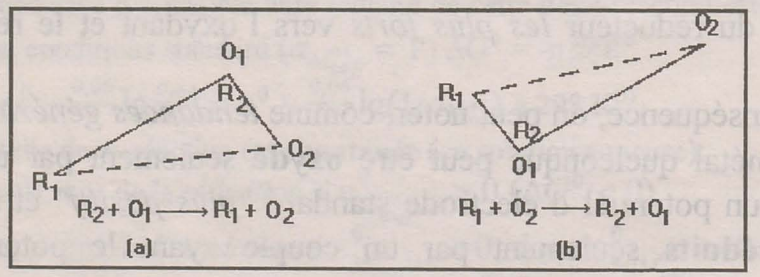


Figure IV.3

Si le point commun à ces deux segments (par exemple O_1 et R_2) est *au-dessous* de la droite joignant les extrémités R_1 et O_2, la réaction a la tendance d'évoluer dans le sens $ox_1 + red_2 \rightarrow ox_2 + red_1$; si ce point est *au-dessus* de la droite R_1O_2 c'est l'inverse, $ox_2 + red_1 \rightarrow ox_1 + red_2$.

Cette construction est à la base des **diagrammes de Frost**.

---

(1) Les alcalins et les alcalino-terreux : $-3\ V < \varepsilon^0_{M^{n+}|M} < -2{,}3\ V$.

(2) Tels Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au : $0{,}8\ V < \varepsilon^0_{M^{n+}|M} < 1{,}7\ V$.

(3) Par exemple: Fe^{2+}, Fe^{3+}, FeO_4^{2-}; Cu^+, Cu^{2+}; Mn^{2+}, Mn^{3+}, MnO_3^{2-}, MnO_4^- etc.

(4) Réaction d'oxydation, donc les potentiels standard ε^0 concernés seront égales à potentiels d'électrode standard (donnés dans l'annexe IV).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans ces diagrammes en *abscisse* sont portées le nombre Z des électrons mis en jeu pour obtenir, à partir du métal (pris comme origine) ses dérivés oxydés; en *ordonnée*, le produit $Z\varepsilon^0$ (Z *et* ε^0 concernant la réaction $M \rightarrow M^{Z+} + ze^-$)(1.0) ou encore $\Delta G^0 \mid \mathscr{F}$, puisque pour cette demi-réaction $\Delta G^0 = Z\mathscr{F}\varepsilon^0$(1.1); *la pente* de chaque segment est donc $Z\varepsilon^0/Z = \varepsilon^0$.

Par exemple un diagramme de Frost du *fer*, limité au métal (degré d`oxydation zéro) et aux espèces ioniques simples Fe^{2+} et Fe^{3+} (fig. IV.4) indique **une évolution spontanée**, en solution aqueuse et en *conditions standard*(2):

$$Fe + 2Fe^{3+}_{(aq)} \rightarrow 3Fe^{2+}_{(aq)}$$

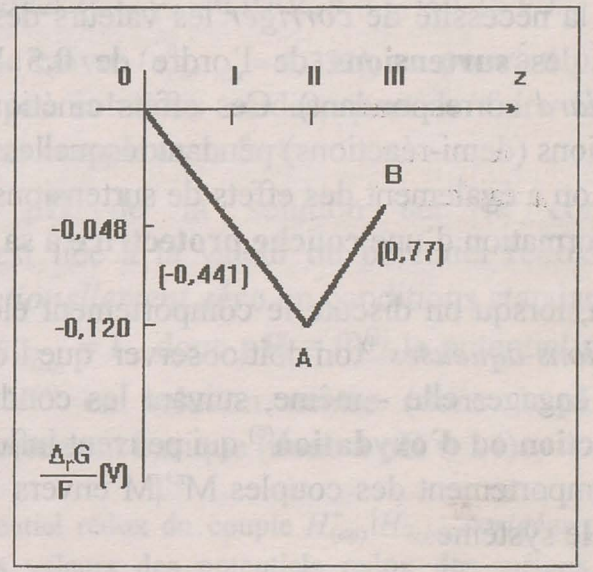


Figure IV.4. Diagramme de Frost pour le système Fe, Fe^{2+}, Fe^{3+}

Toutefois, **les prévisions** concernant *le comportement électrochimique des métaux* en solution aqueuse ne peuvent pas être faites rigureusement seulement à partir des valeurs des potentiels d`électrode **standard** (données dans les tables). En réalité(3) les valeurs des potentiels d`électrode dépendent d`une série de facteurs **thermodynamiques** (effets *des concentrations* des ions, y compris du *pH*, effets de la *température*) et **cinétiques** (*énergies d`activation* des demi-réactions concernées), qui peuvent modifier, parfois de façon majeure, les valeurs standard (ε^0). Par suite, les prévisions de l`évolution des métaux en solution aqueuses doivent être faites à partir des potentiels d`électrode **corrigés.**

Ainsi, dans **l`équation de Nernst**(4) la *force électromotrice* **E** associée à la différence d`énthalpie libre molaire ΔG d`une *réaction redox* (et, respectivement,les forces électromotrices *des demi-réactions* composants,

(1.0) Réaction d`oxydation, donc les potentiels standard concernés seront égales aux potentiels d`électrode standard (donnés dans l`annexe IV).

(1.1) La demi-réaction concernée étant d`oxydation, donc s`opposant à la réaction de réduction $M^{z+} + ze^- \rightarrow M$, où $\Delta G^0 = -Z\mathscr{F}\varepsilon^0$.

(2) Concentration de toutes les espèces égales à 1 (donc pH = 0), T = 298 K.

(3) Concentrations diverses des ions présents, donc pH > 0.

(4) $E = E^0 - \frac{RT}{ZF}\ln Q$ (réactions redox globales); $\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{ZF}\ln Q$ (pour les demi-réactions écrites dans le sens de la *réduction*).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

c`est - à - dire les potentiels d`électrode, des deux couples ox | red) sont définies en fonction du *quotient* **Q** de la réaction (où les activités comprises ne représentent pas *nécessairement* des concentrations *d`équilibre*[1]) et de la température.

D`autre part, une réaction *thermodynamiquement possible* ($\Delta G < 0$) peut très bien s`effectuer avec une *vitesse très faible*, en raison **d`énergie d`activation** très *élevée* des réactions (ou demi-réactions) respectives, d`où la nécessité de *corriger* les valeurs des potentiels *redox* concernés avec des **surtensions** de l`ordre de **0,5 V**[2] en rapport du potentiel *standard* correspondant). Ces effets cinétiques sont liés notamment aux réactions (demi-réactions) pendant lesquelles se dégagent des **gaz** (H_2 , O_2) mais on a également des effets de surtensions dus au *métal,* c`est - à - dire à la formation d`une **couche protectrice** à sa surface[3].

Enfin, lorsqu`on discute le comportement électrochimique des métaux en *solutions aqueuses*[4] on doit observer que l`eau (à coté du rôle de solvant) peut engager elle - même, suivant les conditions, des demi-réactions de **réduction** ou **d`oxydation**[5] qui peuvent influencer d`une manière *décisive* le comportement des couples $M^{n+}|M$ envers l`autre couple ox|red présent dans le système.

Examinons, dans ce qui suit, à partir de quelques exemples concrets, significatifs, l`influence de ces facteurs sur le comportement électrochimique des métaux (en solutions aqueuses).

Sur le plan des effets **thermodynamiques** des **concentrations** c`est évident que la valeur du potentiel d`électrode **réel** d`un couple $M^{n+}_{(aq)}|M$ est déterminée sensiblement de la *concentration* des ions $M^{n+}_{(aq)}$, dans le sens qu`une *diminution* de la *concentration* de ces ions dans la solution[6] *augmentera le caractère réducteur* du métal[7].

---

(1) Si les activités composant Q représentent des concentrations *d`équilibre*, $\Delta G = 0$ et $Q = K$. Dans ces conditions, à 298 K, la rélation de Nernst dévient $E = E^0 - \frac{0,06}{z} \lg K$, donc $E^0 = \frac{0,06}{z} \lg K$ et la réaction concernée est fortement déplacée vers la *droite* (jugement valable également pour les demi-réactions écrites dans le sens de la réduction).

(2) + ou - 0,5 V suivant le signe du potentiel d`électrode *standard* respectif.

(3) Généralement sels insolubles dans des solutions acides, hydroxydes insolubles dans des solutions basiques.

(4) A noter qu`on peut établir également une échelle d`activités électrochimiques des métaux à *l`état fondu* (sels fondus), très importante dans le processus *d`électrolyse*, la successsion n`étant toujours la même que celle observée dans les solutions aqueuses.

(5) En conditions de température données, *les domaines de stabilité* thermodynamique et cinétique de l`eau sont déterminées par le *pH* du système.

* à continuer →

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par exemple, le potentiel d`électrode du zinc (potentiel d`électrode standard $\varepsilon^0_{Zn^{2+}_{(aq)}|Zn} = -0,76V$) devient ε = -1,13 en presence d`ammoniac, ε = -1,22 en solution fortement alcaline et ε = -1,26 en presence d`ions CN^-, en raison de la formation des ions complexes $[Zn(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$, $[Zn(OH)_4]^{2-}_{(aq)}$, $[Zn(CN)_4]^{2-}_{(aq)}$.

Suivant des raisons similaires, des métaux *nobles* tels le palladium et le platine ($\varepsilon^0_{Pd^{2+}|Pd} = 0,987\ V$, $\varepsilon^0_{Pt^{2+}|Pt} = 1,2\ V$) déviennent sensiblement *moins nobles* en solutions basiques ($\varepsilon_{Pd^{2+}|Pd} = 0,07$ V, $\varepsilon_{Pt^{2+}|Pt} = 0,15$ V).

Notons également que le cuivre ($\varepsilon^0_{Cu^{2+}|Cu} = 0,337$), ne pouvant pas déplacer le dihydrogène dans les solutions acides, peut le faire lorsqu`il est complexé avec des agents complexants forts.

L`influence du **pH** de la solution sur le comportement électrochimique des métaux est liée à la valeur du potentiel redox du couple $H^+_{(aq)}|H_{2(g)}$. Considéré, *conventionellement* **zéro** en conditions standard (c`est - à - dire lorsque $p_{H_{2(g)}} = 1$bar et $a_{H^+_{(aq)}} = 1$, donc **pH = 0)**(1) le potentiel redox de ce couple devient $\varepsilon^0_N = -0,414$ V(4) en solution neutre (donc à **pH = 7**) et $\varepsilon^0_B = -0,828$ V(2) en solution fortement basique (donc à **pH = 14)**.

Remarque

Ces valeurs du potentiel redox du couple $H^+_{(aq)}|H_{2(g)}$, *corigées* par l`effet du *pH*, autant que les valeurs des potentiels redox des métaux, $M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}$, *corigées* par l`effet de la concentration des ions $M^{n+}_{(aq)}$, peuvent être déterminées sans difficulté à l`aide de la *relation de Nernst* appliquée aux demi-réactions de *réduction* respectives, en conditions de température données; ainsi, à 298 K,

$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{0,06}{n} \lg\frac{[red]}{[ox]}$.

Par conséquence, du point de vue **thermodynamique** tous les métaux dont le potentiel redox $\varepsilon_{M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}}$ est:

- **négatif** en milieu fortement acide (**pH=0**);
- négatif et supérieur, en valeur absolue, à 0,414 V, donc < - 0,414 V en milieu neutre (**pH=7**);
- négatif et supérieur, en valeur absolue, à 0,828 V, donc < - 0,828 V en milieu fortement basique (**pH=14**).

devraient **s`oxyder** dans le milieu respectif, en **réduisant** les ions $H^+_{(aq)}$ et donc en *déplaceant le dihydrogène*, suivant la réaction:

$$M_{(s)} + zH^+_{(aq)} \rightarrow M^{z+}_{(aq)} + \frac{z}{2}H_{2(g)}$$

*(6) Dans le respect du *principe de Le Chatelier*, étant donné que le potentiel d`électrode est associé à la demi-reaction $M^{n+}_{(aq)} + ne^- \rightarrow M_{(s)}$

*(7) Par formation de composés dificilement solubles ou des complexes.

(1) Les potentiels redox standard, donc à pH = 0 sont souvent notés ε^0_A.

(2) ε^0_N, ε^0_B car $p_{H_{2(g)}}$ est supposée = 1 bar.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En fait, les réactions redox *thermodynamiquement possibles* sont souvent **interdites** par des **effets cinétiques.**

Ainsi, tenant compte que les *vitesses* des réactions pendant lesquelles se dégagent des gaz sont *raisonnables* seulement si les valeurs **f.e.m.** correspondantes[1] *dépassent* **0,5** *V*, les préssions faites ci-dessus sur la capacité des métaux de déplacer le dihydrogène de solutions aqueuses ayant des diverses valeurs du pH doivent être faites à partir des valeurs des potentiels redox du couple $H^+_{(aq)}|H_{2(g)}$ **corrigées** avec les **surtensions** dues au dégagement du $H_{2\,(g)}$ formé[2].

Par exemple:

étant donné que le potentiel redox standard du couple $Mn^{2+}_{(aq)}|Mn_{(s)}$ est $\varepsilon^0_{A,N,B} = -1,19\ V$[3], la réaction $Mn_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Mn^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$, thermodynamiquement possible en tout milieu aqueux (pH=0-14), est cinétiquement permise seulement en milieu acide ou neutre.

Aux **effets cinétiques** des *surtensions* exigées par le dégagement du *dihydrogène gazeux* s`ajoutent des effets dus à la formation des **couches protectrices** à la surface du métal, empêchant l`avance de l`oxydation du métal.

Par exemple:

- le plomb ($\varepsilon^0_{Pb^{2+}_{(aq)}|Pb_{(s)}} = -0,126$) en solution diluée d`acide sulfurique[4],
- le magnésium ($\varepsilon^0 = -2,37$), l`aluminium ($\varepsilon^0 = -1,66$) et le zinc ($\varepsilon^0 = -0,76$) en eau[5],
- tous les métaux ayant les valeurs $\varepsilon^0_{M^{n+}_{(aq)}|M_{(s)}}$ inférieures à - 0,828 V[5] sauf le zinc et l`aluminium[6] en solution basique,

ne réduisent pas les ions $H^+_{(aq)}$, donc ne déplacent pas le $H_{2\,(g)}$, *les domaines de pH* respectives correspondant à une possible **passivation** des métaux concernés.

---

(1) Associées à la différence d`enthalpie libre molaire de la réaction ΔG.

(2) Ainsi $\varepsilon^0(H^+_{(aq)}|H_{2(g)}$, $p_{H_{2(g)}} = 1bar)$ déviennent: $\varepsilon^0_A = -0,5V; \varepsilon^0_N = -0,914V; \varepsilon^0_B = -1,328V$

(3) Le potentiel redox du couple $Mn^{2+}_{(aq)}|Mn_{(s)}$ est indifférent à pH, car la demi-réaction $Mn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Mn_{(s)}$ n`implique pas les ions $H^+_{(aq)}$.

(4) En raison de formation, à la surface du plomb, d`une couche de $PbSO_4$ insoluble.

(5) En raison de formation de couches protectrices d`hydroxydes insolubles.

(6) Le potentiel redox est augmenté par la formation d'hydroxydes (Zn: -1,22; Al: -2,35) et les hydroxydes sont solubles au pH alcalin fort.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IV.2.3. Notions sur la corrosion métallique

La corrosion métallique est un phénomène complexe[1], défini comme une **altération chimique** du métal massif à *l`interface* avec le milieu extérieur (atmosphère humide, solution etc.). L`attaque peut s`étendre en profondeur si les produits formés sont pulvérulents (rouille, par exemple), mais (dans les cas tels présentés ci-dessus) elle peut se limiter à une mince *couche protectrice* (alumine sur l`aluminium, par exemple).

On a déjà vu qu`à l`exception des métaux *nobles*[2] (de potentiel redox élevé) *la thermodynamique* indique pour les métaux une *tendance spontanée*[3] à donner *des composés* métalliques *plus stables* (oxydes, par exemple). En fait, l`attaque du métal est très souvent **électrochimique**, en raison de la présence, avec *le dioxygène* de l`air, de *l`eau* rendue *conductrice* notamment par *le dioxyde de carbone* dissous. Il y a alors corrosion si le métal peut jouer le rôle de **l`anode** ($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$) dans une **cellule galvanique** ou dans une **microcellule** avec circulation du *courant* dans *la masse* du métal. Cette cellule ou microcellule peut résulter de la présence d`un *métal plus noble* que le métal attaqué ou d`*impuretés*, jouant le rôle de **cathode.**

Par exemple:

- Le *fer galvanisé* est *protégé* car *plus noble* que *le zinc* qui le recouvre ($\varepsilon^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0,76$ V; $\varepsilon^0_{Fe^{2+}|Fe} = -0,44$ V).
- C`est *l`inverse* pour *le fer étamé* (fer blanc), puisque $\varepsilon^0_{Sn^{2+}|Sn} = -0,14$ V, donc le fer étamé sera corrodé.

Il peut y avoir une **réduction** du *dioxygène* ou de *l`eau* sur *la partie cathodique du métal*

1.

$$O_2 + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^0 = 1,23 \text{ V}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \qquad E^0 \approx 0,4 \text{ V (pH = 7)}$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \qquad E^0 \approx 0,84 \text{ V (pH = 14)}$$

2.

$$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^0 = 0 \text{ V}$$

Dans le cas du fer (fig. IV.5):

(1) On peut distinguer plusieurs types de corrosion: générale, galvanique (bimétallique), par crévasse, piqure, sous contrainte, par fatigue etc.

(2) Pourant exister à l`état natif.

(3) Sous réserve de condition **cinétiques** favorables.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

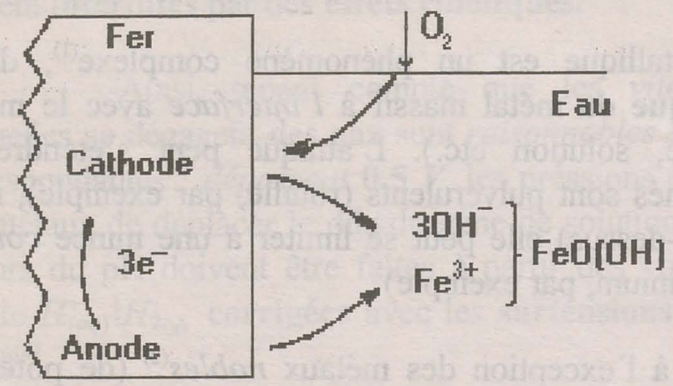


Figure IV.5.
Corrosion du fer

$$\frac{3}{2}H_2O + \frac{3}{4}O_2 + 3e^- \rightarrow 3OH^- \quad \text{cathode}$$
$$Fe \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 3e^- \quad \text{anode} \qquad (1)$$
$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow FeO(OH) + H_2O \quad \text{ruille}$$

De façon plus large la création d`une *cellule galvanique* peut résulter d`une **hétérogénéïté** physique du métal. Par exemple, les zones d`un métal travaillées à froid donnent lieu à des *tensions internes*, d`où possibilité de corrosion (**cellules de contrainte**).

La corrosion peut également affecter les partie d`un métal sur lequel *la concentration de l`électrolyte*, notamment de *l`oxygène* dissous est la plus *faible* (**cellules de concentration**). En effet, les partie *fortement oxygénées* fonctionnent comme *cathode* (équations (1) ci-dessus), entraînant *la corrosion anodique* des parties *moins oxygénées*, notamment *les crevasses*, *fissures*. Cette corrosion est accentuée dans le cas du fer par la formation de rouille diminuant encore l`oxygénation.

La protection contre la corrosion peut se faire par quelques *méthodes*:

a) A l`aide de **revêtements protecteurs**: produits organiques (peinture...), couche métallique (nickelage...), phosphatation.
b) On peut s`efforcer de supprimer les couples galvaniques à l`aide **d`inhibiteurs** de corrosion qui peuvent agir notamment en *diminuant la vitesse* des réactions responsables de la corrosion.
c) Par **protection galvanique**: le procédé de **l`anode sacrifiée** consiste à relier la masse métallique corrodable (fer, par exemple) à un bloc de métal *plus réducteur* (Mg, Zn...) jouant le rôle de l`anode.
d) On peut également **imposer une tension électrique** au métal pour lui faire jouer le rôle de *cathode*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V. LES METHODES DE PREPARATION DES METAUX

V.1. Généralités sur la préparation des métaux

A l'exception des métaux nobles[1], qui existent en nature spécialement à l'état natif, la grande majorité des métaux existent sous forme de composés chimique - des **minerais**. *La nature* de ces minerais este très variée.

- *minerais oxydiques*, comme sont α - Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite), Cu_2O (cuprite), Al_2O_3 (corindon), TiO_2 (dans ses trois modifications cristallines, rutile, brookite et anatase) et des oxydes mixtes comme sont $FeTiO_3$ (ilménite), $MgAl_2O_4$ (spinelle) etc.;
- *minerais sulfureux* comme sont PbS (galène) ZnS (ayant deux modifications, blende et wurtzite), HgS (cinabre), FeS_2 (avec deux modifications, pyrite et marcasite), Cu_2S (chalcosine), $CuFeS_2$ (chalcopyrite) etc.;
- *minerais formés par des composés halogénés*: Ca F_2(fluorine), Na_3AlF_6 (cryolithe), NaCl (sel gemme), KCl (sylvine), KCl-NaCl (sylvinite), KCl $MgCl_2$ $6H_2O$ (carnallite) etc;
- *minerais formés d'oxosels*
  - ► Carbonates: $CaCO_3$ (deux modifications, calcite et aragonite), $MgCO_3$ (magnésite), Na_2CO_3 (trona), $Cu_2CO_3(OH)_2$ (malachite), $FeCO_3$ (sidérite), $CaMg(CO_3)_2$ (dolomite) etc;
  - ► Sulfates: $CaSO_4$ $2H_2O$ (gypse), $CaSO_4$ (anhydride), $BaSO_4$ (baritine) etc;
  - ► Silicates : Mg_2SiO_4 (forstérite), $ZrSiO_4$ (zirconite), Zn_2SiO_4 (willémite), $BaTi(SiO_3)_3$ (benitoïte) etc;
  - ► Nitrates : $NaNO_3$ (nitrate du Chili), KNO_3 (salpêtre) etc;
  - ► Phosphates : $Ca_5X(PO_4)_3$, $X = F^-, Cl^-, OH^-$ (apatites);
  - ► molybdates, tungsténates, chromates etc.

La préparation des métaux à partir des minerais comporte, dans une première étape, des **traitements physiques**, pendant lesquels les minerais sont séparés et concentrés:

- *traitements mécaniques* : concassage, broyage, classement sur cribles;
- *traitement d'enrichissement* : gravimétriques (fondés sur la différence de masse volumique), magnétiques (fondés sur la différence de perméabilité magnétique), électrostatiques (fondés sur la différence de conductibilité électrique), flottation (basée sur les propriétés différentes de la surface des composants - l'addition de réactifs et l'injection de l'air permettant la formation des mousses).

(1) L`or, l`argent, le platine et les métaux platiniques (le ruthénium, le rhodium, le palladium, l`osmium, l`iridium).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *traitements thermiques*, permettant l'agglomération des fines particules (boulettage).

Les traitements chimiques utilisés dans la seconde étape s'effectuent par des méthodes très variées; toutefois, la préparation des métaux à partir de leurs composés naturels, dans lesquels les métaux se trouvent sous forme d'ions positifs, constitue, en priincipe, un procès de **réduction** ; *la différence* entre les diverses méthodes de préparation consiste dans *la manière de réalisation pratique* de ce procès **de réduction**:

- **réduction cathodique** (électrochimique);
- **réduction chimique**, en solution (par *voie humide*) ou réduction thermique (par *voie sèche*);
- **décomposition thermique** des certains composés métalliques, qui peut être considérée comme **un procès redox intramoléculaire**.

Suivant **la nature du métal** envisagé (c'est - à - dire sa position dans le tableau périodique et dans la série électrochimique) on peut faire, de façon approximative, la classification suivante :

Les métaux 1A et 2A. Ces métaux *très réactifs* et *très réducteurs*(1) se présentent, en général, sous forme *de composés ioniques* (sels). Ces métaux sont préparés par *électrolyse* en milieu fondu (**réduction cathodique**).

Les métaux nobles. A l'opposé, les métaux *nobles,* relativement *oxydants*(2) peuvent exister à *l'état natif* ou sous forme *de composés facilement réductibles*. Ils peuvent nottament être *déplacés* de leur *solution aqueuse* par des métaux moins nobles (**réduction chimique par voie humide**).

Les autres métaux. Entre ces deux catégories limite, les métaux *usuels* peuvent se *répartir en deux sous - groupes*:

- Ceux **relativement réducteurs**, situés dans les colonnes *3A* (scandium..), *4A* (titane...), *5A* (vanadium...) du tableau périodique, avec en plus *l`aluminium*, *le chrome*, *le manganèse, le tungstène* et *l`uranium*, présents naturellement sous forme *d`oxydes très stables*, simples ou complexes, peuvent être préparés par **réduction chimique** des *halogénures* (préparés, à leur tour, à partir *d`oxydes*), ou, quelquefois, par **électrolyse** (aluminium notamment).

Par exemple, le titane peut s`obtenir par transformation du TiO_2 (rutile ou anatase) ou de $FeTiO_3$ (ilménite) en halogénure (chlorure):

$$2FeTiO_3 + 7Cl_2 + 6C \xrightarrow{900^0C} 2TiCl_4 + 2FeCl_3 + 6CO$$

Le chlorure ($TiCl_4$) isolé par distillation fractionnée est ensuite réduit sous argon vers 1000^0 C par le magnésium ou le sodium (*réduction chimique par voie sèche*):

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

---

(1) : $(-3 < E^0 < -2,4$ V)
(2) : $(0,8 < E^0 < 1,7$ V)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

*L`éponge* de titane obtenue (99,5% Ti) après lavage ou distillation est broyée, purifiée (à l`eau régale) et fondue en lingots, sous vide ou sous argon.

- *Le deuxième sous-groupe* est formé du reliquat des **métaux de transition** et des **semi-métaux** dont les minerais sont les plus souvent *des sulfures*. Leur préparation s`effectue par **grillage**(1) oxydant, suivi de la **réduction** de l`oxyde formé: $MS + 3/2O_2 \rightarrow MO + SO_2$

V.2. La préparation des métaux par électrolyse (réduction cathodique)

Nous avons vu déja que par *électrolyse* (**réduction cathodique**) sont obtenus généralement les métaux *actifs* (les métaux *alcalins* et *alcalino-terreux*) et ceux de la *colonne d`aluminium*. En raison du caractère fortement *réducteur* et *réactif* des métaux envisagés, l`électrolyse est conduite en **milieu fondu**, dans des *cellules* spéciales (en matériaux réfractaires).

Dans le cas des métaux **1A** et **2A** on soumet à l`électrolyse *les halogénures* ou *les hydroxydes* respectifs (ou leurs mélanges).

Dans les cas *d`aluminium*, le clorure, $AlCl_3$ ne conduit pas le courant électrique (étant covalent) et l`oxyde Al_2O_3 , a une température de fusion trop élevée (2050^0 C); par suite, l`électrolyse est conduite dans un *milieu fondu* contenant *l`oxyde* d`aluminium en *cryolithe* (Na_3AlF_6) fondu, en présence de *fluorure de calcium* (qui *abaisse* la température de fusion du mélange).

L`électrolyse est conduite dans **des cellules électrolytiques**.

Ce sont des cellules électrochimiques qui transforment *l`énergie électrique* produite par un générateur auxiliaire (à courant continu) en *énergie chimique*.

Rappelons que dans le cas des *cellules galvaniques* c`était l`inverse(2). Dans les cellules galvaniques les électrons circulaient dans le circuit extérieur, de l`anode (positive) à la cathode (négative) dans un *flux spontané*. Dans les *cellules électrolytiques* les électrons vont dans le circuit extérieur de l`anode (négative)(3) à la cathode (positive)(3), mais ce flux n`est *pas spontané*(4), les électrons doivent être *pulsés* de l`anode vers la cathode par le génerateur électrique placé sur cette portion de circuit.

Les potentiels d`électrode de l`anode (V_A) et de la cathode (V_C) sont tels que $V_C - V_A < 0$, donc la force électromotrice de la cellule electrolytique, $E < 0$ et la réaction chimique qui se passe dans la cellule n`est pas spontanée ($\Delta G > 0$).

(1) Chauffage en milieu ouvert, en s`opposant à la calcination qui est un chauffage en récipient fermé.

(2) Cf. paragraphe IV.2.1.

(3) En accord avec les signes des ions attirés par chacune d`entre elles

(4) Le sens spontané du déplacement des électrons dans un conducteur métallique est du potentiel le moins élevé vers le potentiel plus élevé.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En résumé:

	Anode -oxidation-	Cathode -réduction-	
Cellule galvanique	-	+	$V_A < V_C$, $E > 0$
Cellule electrolytique	+	-	$V_A > V_C$, $E < 0$

Par exemple, l`expérience montre que *l`électrolyse du chlorure de sodium fondu* vers 800^0 C donne sur une électrode, du dichlore et sur l`autre, du sodium (fondu) suivant la réaction:

$$Na^+ + Cl^+ \rightarrow Na + 1/2Cl_{(g)}$$

Cette réaction n`est pas spontanée ($\Delta G > 0$).

- à *l`anode* (A+) on a *l`oxydation*:

$$Cl^- \rightarrow 1/2Cl_2 + e^-$$

- à *la cathode* (C-) on a *la réduction*:

$$Na^+ + e^- \rightarrow Na$$

On peut écrire: M | Cl^- Na^+ | M' , M et M' étant matériaux conducteurs des électrodes.

Généralemnt, les *réactions* qui ont lieu *aux électrodes* peuvent être représentées par les équations:

- dans le cas de l`électrolyse des *halogénures* métalliques fondus:

$$MXn \underset{\rightarrow}{\leftarrow} M^{n+} + nX^-$$

(C-) : $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ (fondu) (réduction)

(A+) : $nX^- \rightarrow n/2\ X_2 + ne^-$ (oxydation)

- Dans le cas de l`électrolyse des *hydroxydes* fondus:

$$M(OH)_n \underset{\rightarrow}{\leftarrow} M^+ + OH^-$$

(C-) : $2M^+ + 2e^- \rightarrow 2M$ (réduction)

(A+) : $2OH^- \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2 + 2e^-$ (oxydation)

- l`eau résultée, partiellement s`évapore, partiellement subit également une électrolyse:

$$2H_2O \underset{\rightarrow}{\leftarrow} 2H^+ + 2OH^-$$

(C-) : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$

Donc, à l`électrolyse des hydroxydes métalliques fondus, à la cathode se dégage dihydrogène et à l`anode se dégage dioxygène.

V.3. La préparation des métaux par réduction chimique

Est la méthode de préparation des métaux *la plus utilisée* en pratique en raison de la large varieté des *agents réduisants* et le grand nombre des *métaux* qui peuvent être obtenus par cette voie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les agents réduisants utilisés sont: *le carbone*, *le monoxyde de carbone*, *l`hydrogène*, *les hydrures métalliques* et certains *métaux*; le choix de l`agent réduisant est déterminé par *la nature du métal* envisagé et par *la température de réduction*, afin d`éviter une réaction entre le métal et l`agent réduisant.

La **réduction chimique** des composés métalliques en métaux (corps purs) peut être conduite par *voie sèche* (**réduction thermique**) ou par *voie humide* (en solution).

V.3.1. Réductions chimiques par voie sèche

Les composés métalliques utilisés le plus fréquemment dans la réduction chimique par voie sèche sont **les oxydes**(1); si le métal envisagé se trouve sans autre forme, il sera premièrement *transformé en oxyde* (par grillage des sulfures, décomposition thermique des carbonates etc.).

Les prévisions thermodynamiques en matière de **réduction thermique** (par *voie sèche*) des oxydes métalliques sont possibles à l`aide du **diagramme d`Ellingham**(2) (fig. V.1).

Ce diagramme représente, pour des réactions *d`oxydation* de la forme $M + O_2 \rightarrow MO_2$ , mettant en jeu **une mole** *de dioxygène*, **les différences d`enthalpie libre molaire standard,** ΔG^0, en fonction de **la température** T(K), par exemple:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \; ; \; 2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO \; ; \; 4/3\,Al + O_2 \rightarrow 2/3\,Al_2O_3.$$

En première approximation ΔG^0 est une *fonction affine* de **T**.

En effet $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$; ΔH^0 et ΔS^0 varient relativement peu dans l`intervalle de température utilisé.

En fait l`experiénce montre que leurs variations se compensent sensiblement.

Le diagramme est formé donc de *segments de droite* avec des *ruptures de pente* aux *changement d`état* (fusion, vaporisation) des uns des constituants. Ces segments sont, pour la plupart, de *pente positive*.

En effet, dans la réaction d`oxydation, il y a, si *M* et *MO* sont des solides, *un diminution* du nombre des molecules *gazeuses* $\mathbf{O_2}$, donc *une diminution du désordre*, soit $\Delta S^0 < 0$ et $-T\Delta S^0 > 0$.

Toutefois, *la pente* est *négative* dans certains cas et notamment pour la réaction $2C + O_2 \rightarrow 2CO$, CO étant gazeux.

Il est possible de démontrer que si une droite d`Ellingham correspondant à *l`oxydation* d`un composé **M'** ($M' + O_2 = M'O_2$) est **au-dessous**

(1) Le principe de base: l`affinité du réducteur pour l`oxygène est plus grande que celle du métal envisagé.

(2) Métallurgiste anglais contemporain.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de la droite correspondant à *l`oxydation* d`un autre composé **M** (**M** + $\mathbf{O_2}$ = MO_2) dans un *intervalle donné de température*, alors **M' peut réduire** $\mathbf{MO_2}$ selon la réaction **2M' + $\mathbf{MO_2}$ → 2M'O + M**.
En effet, pour cette réaction, $\Delta G^0 < 0$.(1)

Ainsi Ca, Mg et Al, en raison de la position des droites correspondantes, sont susceptibles de *réduire* thermiquement (par *voie sèche*) un grand nombre d`oxydes (*calciothermie, aluminothermie, ...*).

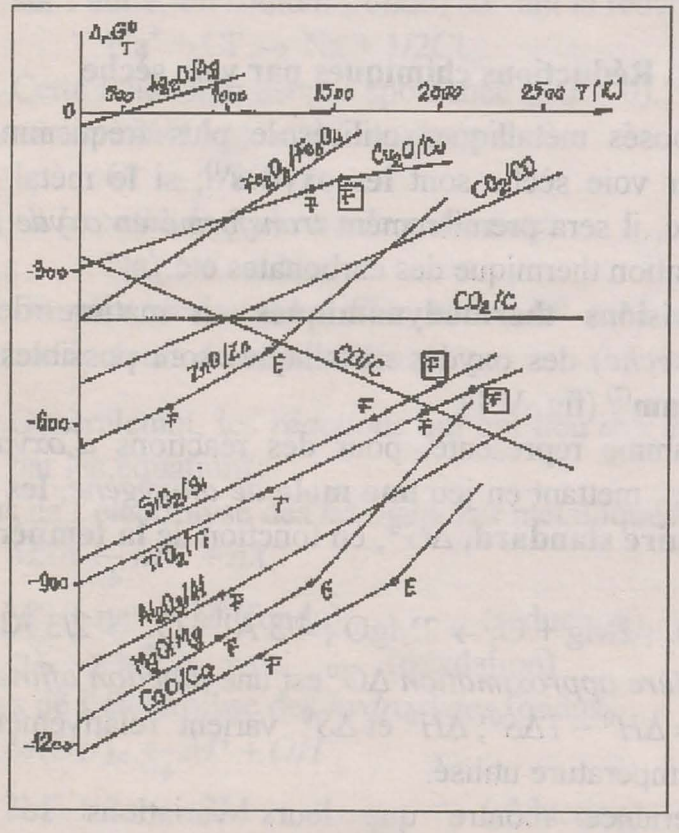


Figure V.1. Diagramme Ellingham simplifié

En ordonées différence d`enthalpie libre molaire srandard àT(K) en kilojoules par mole pour des réactions mettant en jeu **une mole de $\mathbf{O_2}$**.
En abscises T(K).
F : fusion; E : ébullition; T : allotropie du corps pur simple;
F : fusion d`oxyde.

La droite correspondant à la réaction 2C + O_2 → 2CO, de *pente négative*, **coupe** toutes les autres sous réserve d`une température suffisament élevée. D`où le rôle important du **carbone** (coke) comme *réducteur industriel* notamment en sidérurgie.

(1) Noter que toutes ces considérations ne tiennent pas compte d`éventuels effets cinétiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toutefois la réduction par le carbone d`un oxyde à une température élevée peut éventuellement entraîner la *contamination* du métal par l`oxygène ou azote (sauf opérations sous *vide*), ou la formation d`un carbure métallique.

Noter que des *diagrammes* de type *Ellingham* peuvent être construits pour des autres composés également; la stabilité des *chlorures* par exemple, souvent différente de celle des oxydes, peut être représentée par des diagrammes similaires.

En pratique, le carbone est utilisé comme *agent réducteur* dans la réduction thérmique des *oxydes* de fer, cuivre, étain, plomb, zinc; en revanche, ne peuvent pas être obtenus par cette voie le calcium, le strontium, le baryum, le chrome; le tungstène, le manganèse, le titane et le zirconium qui *se combinent* avec l`agent réducteur, formant des *carbures*.

Sont obtenus par **métallothermie** (notamment par *aluminothermie*) à partir de leurs *oxydes* le vanadium, le chrome, le manganèse, à partir des *carbonates* le caesium, le rubidium (agent réducteur magnésium) et à partir des *halogénures* le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium et l`uranium.

La *réduction thermique* ayant comme *agent réducteur* le **dihydrogène** est utilisée dans la préparation de l`argent (à partir de Ag_2O), du cuivre (à partir de CuO), du tungstène (à partir de WO_3) et du chrome (à partir de Cr_2O_3).

La **silicothermie** est utilisée pour la préparation du molybdène, du tungstène, du nickel, du lithium, à partir de leurs *oxydes*.

V.3.2. Réductions chimiques par voie humide

Cette méthode de préparation des métaux utilise, comme *matière première*, les *solutions aqueuses* des **sels** des métaux envisagés et comme *agents réducteurs*, des **métaux plus actifs** (plus *réducteurs*) que le métal envisagé, des **agents réducteurs non-métalliques** comme sont le peroxyde d`hydrogène en milieu basique, l`hydrazine, l`hydroxylamine, l`aldéhyde formique ou des sels métalliques comme sont $SnCl_2$ et sels du Fe (II).

Dans ce cas les prévisions thermodynamiques en matière de l`évolution des réductions sont axées sur les potentiels redox.

Importance pratique présente notamment la méthode de *cimentation,* procédé hydrométallurgique, consistant en le déplacement des métaux présents (sous forme ionique) dans les solutions aqueuses de leurs sels par des métaux plus réducteurs.

Cette méthode est utilisée notamment pour la préparation de: cuivre, étain, argent, or, mercure, métaux platiniques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par exemple:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$
$$MCl_2 + Zn \rightarrow M + ZnCl_2 \qquad (M = Sn, Hg)$$
$$2K[M(CN)_2] + Zn \rightarrow 2M + K_2[Zn(CN)_4] \qquad (M = Au, Ag)$$

L'action des autres agents réducteurs mentionnés est illustrée par les réactions:

$$2AuCl_3 + 3H_2O_2 + 6KOH \rightarrow 2Au + 3O_2 + 6H_2O + 6KCl$$
$$3AgNO_3 + 3FeSO_4 \rightarrow 3Ag + Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3$$
$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 \rightarrow Pt + SnCl_4 + 2HCl$$

V.4. La préparation des métaux par décomposition thermique

Cette méthode est utilisable seulement quand les produits de décomposition ne se recombinent pas au refroidissement, soit en raison d'une faible vitesse de la réaction soit parce que les produits de décomposition forment des phases différentes (solide - gazeuse, liquide - gazeuse).

Les composés métalliques utilisables comme matières premières sont des hydrures, des oxydes, des halogénures et des composés de coordination (carbonyles métalliques, halogènocomplexes etc.); tous ces composés doivent avoir des *enthalpies de formation peu élevées.*

Ainsi, la majorité des hydrures se décomposent par chauffage (à des températures dépendantes de la nature du métal), en dégageant dihydrogène.

$$MH_n \rightarrow M + n/2\ H_2$$

Les oxydes métalliques les plus indiqués dans ce cas sont ceux des métaux nobles (dont les températures de décomposition sont peu élevées, par exemple, Ag_2O : 182 ^{0}C, HgO : 480 ^{0}C).

$$M_mO_n \rightarrow mM + n/2\ O_2$$

Les halogénures de palladium, platine, molybdène, rhénium, tantale se décomposent relativement facilement, suivant la réaction:

$$MX_n \rightarrow M + n/2\ X_2$$

A partir des carbonyles métalliques on obtient des métaux de très haute pureté:

$$Ni(CO)_4 \rightarrow Ni + 4CO$$
$$Mo(CO)_6 \rightarrow Mo + 6CO.$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

V.5. Purification des métaux

La technique moderne (notamment l`électronique et l`industrie nucléaire) exige des métaux de haute pureté.

L`élimination des impuretés présentes dans les métaux bruts s`effectue par *affinage*. Le procédé d`affinage le plus usité est l`oxydation des impuretés.

Un degré de pureté plus avancé peut être atteint par des traitements de *raffinage* comme sont:

➢ *L`électrolyse* (technique de *l`anode soluble*), où le métal impur forme les anodes (purification du cuivre, par exemple, les cathodes étant dans ce cas des feuilles de cuivre pur).
D`autres métaux qui peuvent être purifiés par raffinage électrolytiques sont l`argent, l`aluminium et l`or.

➢ *La décomposition thermique* de certains composés métalliques, par exemple des iodures volatils[1]; cette méthode consiste à chauffer le métal impur sous vide avec de l`iode, vers 200 $^0$C; l`iodure volatilisé se décompose ensuite sur un filament de tungstène chauffé à température élevée en donnant un dépôt de métal pur; des réactions de ce type ont lieu dans des lampes à halogènes; par cette methode on purifie, par exemple, le titane, le zirconium, le vanadium, le tantale, le niobium, l`uranium, l`hafnium.
Le tungstène, le molybdène, le nickel et le rhénium de haute pureté peuvent être obtenus par la décomposition thermique des carbonyles métalliques corréspondants ($W(CO)_6$, $Mo(CO)_4$, $Ni(CO)_4$, $Re_2(CO)_{10}$).

➢ *La dismutation*, méthode fondée sur la propriété des halogénures des certains métaux (l`aluminium, le gallium, l`indium, le zirconium) de former, aux températures élevées en présence du métal envisagé (sous forme de poudre) des halogénures inférieurs; à température normale la stabilité de ces halogénures inférieurs est très faible; ils dismutent en séparant le métal pur:

$$AlCl_3 + 2Al \underset{T < 800^0C}{\overset{T \text{ élevée}}{\rightleftarrows}} 3AlCl$$

➢ *La distillation fractionnée sous vide* (ou sous gaz noble, utilisée notamment pour purifier les métaux ayant températures d`ébullition peu élevées (le mercure, le rubidium, le sodium, le potassium, le caesium).

(1) Méthode de Van Arkel de Boer (métallurgiste anglais contemporain).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI. GENERALITES SUR LES COMPOSES CHIMIQUES DES METAUX

Dans ce qui suit nous allons examiner certains aspects concernant **la nature** des composés chimiques des métaux (c'est-à-dire *les types de liaison* assurant leur cohésion), leur **stabilité** et leur **comportement chimique** et nous allons caractériser, suivant leurs tendances les plus générales, quelques **catégories** de composés, présents dans la chimie de tous les métaux tels *hydrures, oxydes* et *halogénures*.

VI.1. Nature des composés chimiques des métaux

Evolution des types de liaison chimique

Un facteur important de la liaison chimique est l'**aspect énergétique** (c'est-à-dire l'*énergie*[1] qu'il faut mettre en jeu pour la *rompre*. Sur ce plan, on distingue usuellement les **liaisons fortes** (100 à 600 kJ · mol^{-1}) et les **liaisons faibles** (0,2 à 20 kJ · mol^{-1}).

Les **liaisons fortes** assurent, dans des *conditions données*[2], la *stabilité* des *molécules* et *macromolécules* (liaisons **intramoléculaire**) et la *cohésion des réseaux cristallins*; elles permettent la mise en évidence expérimentale des *propriétés spécifiques* aux groupements des particules.

Les **liaisons faibles** sont, généralement, les liaisons ou interactions **intermoléculaires** (*van der Waals*, par exemple).

Cette répartition en deux groupes est évidemment *arbitraire* car l'énergie de liaison *varie* de façon *sensiblement continue*.

En ce qui concerne les liaisons considérées, *traditionnellement*, **fortes**, il est avatageux de les répartir, en raison de leurs *caractéristiques différentes*, en trois *catégories*: liaisons **covalentes, métalliques** et **ioniques**. Toutefois, compte tenu de leur nature, **toutes** les liaisons, *fortes* ou *faibles*, sont, *du point de vue de la mécanique quantique*, une conséquence des *attractions* et *répulsions* **électrostatiques** entre des *ensembles* dynamiques de *noyaux* et d'*électrons*. Autrement dit, toutes les **forces chimiques** appartiennent à la catégorie des **interactions électromagnétiques**[3].

(1) Exprimées en kilojoules à mole composé.

(2) Concernant la température, la pression etc. (par exemple 298 K et 1 bar).

(3) Les autres interactions sont les interactions *gravitationnelles* et les interactions *nucléaires* (fortes et faibles).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par conséquence, ces interactions, dans leur *totalité*, dévraient être décrites par la *mécanique quantique*, avec des *fonctions d'onde* et des *probabilités de distribution électronique*. Mais il est plus *commode*(1) d'utiliser des **modèles simplifiés** représentant les divers types de liaison.

La **liaison covalente** est la liaison chimique *fondamentale*, celle qui assure nottament la *cohésion des molécules di-* ou *polyatomiques* ou des *macromolécules* des corps purs simples formés à partir des non-métaux. Pourtant, ce type de liaison est présent, en *certaine mesure*, dans tous les composés des *métaux*, dans les uns d'eux étant même le type *prédominant*.

- Rappelons, sans commentaires, que la liaison covalente résulte, fondamentalement, par la *mise en commun* entre deux atomes(2) d'une ou plusieurs paires d'électrons (à spins antiparallèles).
- Le modèle proposé par *Lewis* pour ce type de liaison (sans justification théorique(3)) a été repris par la *mécanique quantique* sous la forme du *modèle du lien de valence* (**MLV**) et sous la forme du *modèle des orbitales moléculaires* (**MOM**).
- De façon schématique et qualitative(4) ces modèles (*mathématiquement équivalents* si on pousse assez loin les *approximations*) représentent deux méthodes de traitement quantitative **approché** des molécules:

  - **MLV** justifie la stabilité des molécules par la *mise en commun des paires d'électrons* (aux spins antiparallèles) entre les atomes, conduisant à des orbitales moléculaires **localisées** sous forme de *liaisons à deux électrons* (**paires liantes**) et de **paires** d'électrons **non-liantes**, conformement au schéma de Lewis (*orbitales* **chimiques**).
  - **MOM** envisage des orbitales moléculaires *polycentriques* (autour de *tous les noyaux* constituant la molécule, occupées chacune par *deux* électrons, par ordre d'*énergie croissante*), conduisant à des orbitales **délocalisées, liantes, non-liantes** et **anti-liantes** (*orbitales spectroscopiques*(5)).

Tout modèle de la liaison covalente relève donc deux *caractèristiques* importantes: l'**extention très limitée** de la liaison (se traduisant par la formation des **molecules discrètes**(6)) et sa **directivité** (traduite par la formation, entre les liaisons unissant les atomes d'une molécule, des **angles de liaison** qui imposent une certaine **forme** à la molecule).

---

(1) Eu égard notamment aux *difficultés* d'exploitation de l'équation de Schrödinger.

(2) Dans leur tendance de réaliser une configuration électronique *plus stable*.

(3) Visant seulement à relier la configuration électronique des atomes constitutifs d'une molécule ou d'un ion polyatomique à leur structure.

(4) En l'absence d'une résolution rigureuse de l'équation de Schrödinger.

(5) Permettant de prévoir qualitativement et quantitativement les *transitions électroniques* dans les molécules.

(6) Les liaisons covalentes (fortes dans une molécule) ne peuvent pas s'extendre en dehors d'une molécule donnée, donc ne peuvent pas assurer des structures étendues, tridimensionnelles.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Un *modéle empirique* simple permet à prévoir l'*orientation spatiale* des liaisons covalentes assurant la cohésion d'une molécule; c'est le *modéle de Gillespie* (**VSEPR**[1]) dont un tableau récapitulatif est donné dans l'annexe 5.

La **liaison métallique**[2] est une liaison **communautere** entre *tous les ions positifs* fixés aux *noeuds* du réseau et les *électrons de valence*.
Dans un *diagramme énergétique*, les énergies *possibles* pour les électrons sont celles de **bandes** (occupées ou non) de largeur finie (**bandes permises**), séparées par des bandes *inaccessibles* pour les électrons (**bandes interdites**).

Le **modèle ionique** de la liaison chimique est un modèle *limite*, utilisant un cadre *électrostatique classique* d'interaction de *charges ponctuelles* suivant la *loi de Coulomb*.

- Selon ce modèle la tendance des atomes aux configurations électroniques stables se traduit par un *transfert total*[3] des électrons de valence d'un atome à l'autre[4], avec formation d'**ions** positifs et négatifs.
- En *première approximation* ces ions peuvent être associés à des **charges ponctuelles**, l'*énergie "de liaison"* assurant la *cohésion* d'une *paire*[4] **hypothétique** de ions de charges opposées étant l'*énergie potentielle*[5] du système qui est, généralement, comparable en ordre de grandeur à l'énergie covalente[6].
- En réalité, dans un **solide ionique**, on doit noter l'**absence de toute molécule** formée par attraction mutuelle des ions différent chargés, mais l'**extension** des forces attractives sur le *solide entier*, en résultant *une stabilité supplémentaire notable*, par l'apport de l'**énergie réticulaire**[7].

(1) Sigle formé avec les initiales de l'éxpresion *Valence Shell Electronic Pair Repulsion* (répulsion des paires électroniques de la couche de valence).
(2) Paragraphe I.2.
(3) En raison d'une forte *différence d'électronégativité* entre les atomes.
(4) Dans le cas d'un composé binaire, par exemple.
(5) L'*énergie potentielle* d'un couple M^+X^- par exemple (évaluée à l'aidede l'*énergie de dissociation*) est $\mathbf{V = -Z_1Z_2\ e^2\ /\ d}$, ou $\mathbf{Z_1}$, $\mathbf{Z_2}$ sont les charges ioniques, **d** est la distance internucléaire et **e** est la charge élémentaire (annexe II).
(6) Par exemple, l'énergie de la liaison covalente en *HF* est 566,3 $kJmol^{-1}$, l'énergie de "la liaison" dans le couple Li^+F^- est 895 $kJmol^{-1}$ (d = 155 pm).
(7) Dont l'apport à la stabilité supplémentaire est associé généralement à *une augmentation des distances* (donc à *une diminution des repulsions*) *internucléaire* (dans le réseau du LiF, par exemple, d = 209 pm, énergie de liaison = 1041 $kJmol^{-1}$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'**énegie réticulaire** ou **cohésive** d'un composé ionique, ΔU, est, *par définition,* l'énergie *dégagée* lorsque les *ions* composants, séparés à grande distance les uns des autres (ions *gazeux*) se rassemblent pour former le *solide ionique* (cristallin)(1) ou, autrement dit, l'énergie réticulaire est la *difference d'énergie interne molaire à* 0 K, $\Delta U_{0\,K}$, *de la réaction de formation du solide ionique cristallin à partir des ions composants à l'état gazeux.*

L'*énergie réticulaire* peut être **déterminée** à l'aide d'**un cycle thermodinamique** (*cycle de Born-Haber*) où, dans le respect *du premier principe de la thermodinamique, indépendamment de la voie* suivie (de l'état initial à l'état final) pour l'obtention du solide ionique à partir des éléments composants à l'état standard, les *sommes* des énergies mises en jeu, avec leur signe, doivent être *égales* (*la loi de Hess*)(2).

L'*énergie réticulaire* peut être **calculée** à l'aide des **rélations** déduites d'un modèle **électrostatique**, la plus simple(3) étant la *formule du Born-Lande*(4) où l'énergie réticulaire se présente sous la forme d'*une différence de deux termes*. Le premier (*énergie de Coulomb*) correspond à *une composante globalement* **attractive** entre les ions portant des *charges opposées* Z^+, Z^-, situés à la distance d'équilibre r_0, A étant un facteur numérique sans dimension, caractéristique au réseau (*facteur de Madelung*(5)). Le second therme (*énergie de Born*) correspond à une *composante* **répulsive**(6) entre les ions *au contact*, permettant l'obtention d'*un équilibre* entre ces ions dans le cristal; n est un facteur lié à la *structure électronique* des ions associés (*exposant de Born*)(7).

L'**ordre de grandeur** des énergies réticulaires est (en valeur absolue) de quelques *centaines* à quelques *milliers* de kilojoules par mole(8).

---

(1) Les énergies réticulaires n'étant pas toujours mesurables (car à l'état gazeux les ions peuvent s'associer en paires, triplets...), elles peuvent être définies par la réaction inverse (décomposition du réseau avec formation d'ions gazeux) les valeurs absolues des énergies associées aux deux réactions étant les mêmes, mais $\Delta U(<0) = -\Delta H_{diss}(>0)$.

(2) Par exemple, dans le cas du NaCl, l'enthalpie molaire standard de formation (associée au processus $Na_{(s)} + 1/2Cl_{2\ (g)} \rightarrow NaCl_{(s)}$), $-\Delta H_{f_{NaCl}} = \Delta H_{subl_{Na(s)}} + \Delta H_{diss_{Cl_{2(g)}}} + I_{Na} - A_{Cl} - \Delta U_{0\,K}$ (où + : processus endo-; - :processus exothermiques). Avec une faible erreur relative, généralement inférieure à 1%, $\Delta U_{(0\,K)} = \Delta U_{f(298\,K)}$, les autres effets se compensant mutuellement. Par exemple, pour NaCl: $\Delta U_{(0\,K)} = \Delta H^0_{f(298\,K)} + 2kJmol^{-1}$.

(3) Des formules plus complexes, dites *étendues*, introduisent en seconde approximation d'autres composantes énergétiques.

(4) $U_0 = -\frac{AN}{4\pi\varepsilon_0 r_0}\frac{z^+z^-e^2}{}(1-\frac{1}{n})$.

(5) Pour la structure du type NaCl: $A = 1{,}747$; pour le type structural CsCl: $A = 1{,}762$; pour le type blende: $A = 1{,}638$; pour le type wurtzite: $A = 1{,}641$.

(6) Ne pas confondre la *répulsion* entre les *ions de même signe* dans l'*énergie de Coulomb* et la *répulsion* entre *tous les ions* au contact due à l'impossibilité de pénétration des nuages électroniques dans l'*énergie de Born*.

(7) Pour NaCl, par exemple, $n = 8$ (*moyene* entre 7 et 9). Pour NaCl l'*énergie de Born* est d'environ 10% de l'*énergie de Coulomb*.

(8) Par exemple, valeurs $\Delta U^0_{0\,K}$: NaCl≈780, MgO≈380 kJmol^{-1}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On doit noter qu'en *première approximation* le caractère d'**une liaison chimique** est apprecié en fonction de la *différence d'électronégativité* $\Delta\chi$ entre les atomes engagés en liaison.

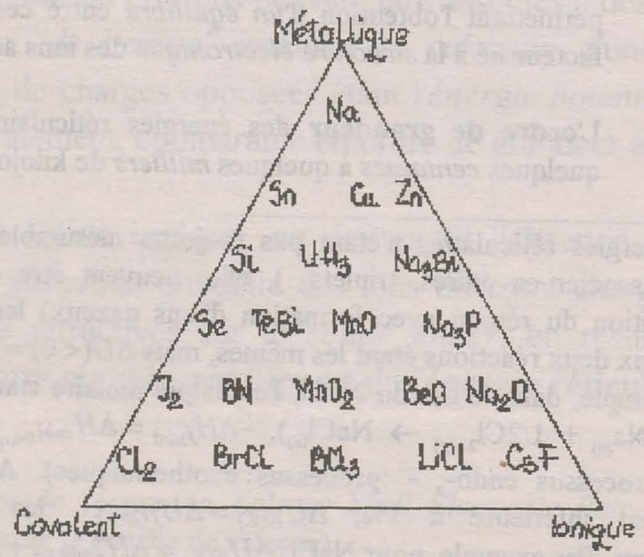
Rappelons que l'*échelle d'électronégativités*(1) *de Pauling*(2) relie les valeurs des éléctronégativités des deux atomes **A,B**, formant un *composé binaire* **AB**, aux valeurs *des énergies de liaison*(3). Sur ces bases, des *formules empiriques* ont été proposées pour relier le *pourcentage de caractère ionique-covalent* d'une liaison à la *différence d'électronégativité* des atomes liés(4); les informations ainsi obtenues peuvent servir seulement comme *guide qualitatif*, généralement en admettant les *tendances* suivantes: $\Delta\chi > 2$: fort caractère ionique de la liaison; $\Delta\chi > 1,7$: liaison essentiellement ionique; $1 < \Delta\chi < 1,7$: liaison semi-ionique; $0,5 < \Delta\chi < 1$: liaison covalente polarisée; $\Delta\chi < 0,5$: liaison covalente non-polarisée.

Noter que dans un *entourage moléculaire* l'électronégativité d'un atome donné dépend de *tous* les atomes attachés à lui et de son *degré d'oxydation*(5).

Etant donnée la nature *électromagnétique*, **commune** aux toutes **forces chimiques**, il n'est pas étonnant de constater un **passage continu** d'un type de liaison à autre type (fig.VI.1).

Figure VI.1

Classification de certains composés selon le degré de caractère covalent, ionique ou métallique dans la liaison.



(1) Dans le paragraphe III.3, le paramètre d'électronégativité.

(2) La plus ancienne, mais servant encore comme référence.

(3) $c(\chi_A - \chi_B) = b(A-B) - \sqrt{b(A-A)b(B-B)}$ où χ_A, χ_B sont les électronégativités des atomes **A, B**; *b(A-B), b(A-A)* et *b(B-B)* sont les enthalpies des liaisons respectives et $c = 96,5$ kJmol^{-1}.

(4) Par exemple, pourcentage de caractère ionique $f_i\ \% = (\chi_A - \chi_B) / \chi_A; \chi_A > \chi_B$; d'içi en approximant:

$\Delta\chi$	0,5	...	1	...	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2	...	2,5	...	3
f_i %	10		20		40	47	51	55	56	60		80		90

(5) L'électronégativité *augmente* avec l'*augmentation* du degré d'oxydation.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On doit souligner que les *composés chimique en général* sont *clasifiés* en composés **covalents, ioniques** ou **métalliques** surtout en raison de leur **propriétés physiques macroscopiques**.

Ainsi, sont considérés comme *essentiellement* **covalents** les composés ayant des températures de fusion et des masses volumiques peu élevées et qui sont généralement solubles en solvants organiques.

En revanche, un composé chimique est dit *essentielement* **ionique** si les valeurs de sa température de fusion et de sa masse volumique sont élevées et il est généralement insoluble en solvants organiques.

Enfin, les composés chimiques catalogués comme **métalliques**(1) conservent une grande partie des propriétés physiques de l'état métallique (surtout la conductibilité électrique et la conductibilité thermique élevées et l'opacité), en différant en revanche par leur fragilité; plusieurs d'eux ont des températures de fusion et des duretés encore plus élevées que les composés ioniques ou les métaux d'accueil.

Ces propriétés ne sont pas, toutefois, une *conséquence du type essentiel de liaison*, elles étant déterminées *notamment* par l'**extension** de la liaison (issue, sans doute, du caractère plus ou moins *localisé* et de la *directivité* plus ou moins marquée des liaisons chimiques assurant la cohésion des composés concernés).

Ainsi, les composés **covalents** *"traditionnels"* sont associés aux structures *"finites"*, formées de **molécules discrètes** unies avec des **liaisons intermoléculaires faibles** (*van der Waals; liaisons à hydrogène*), d'où la nature plutôt *modeste* de leurs *paramètres physiques* pris comme référence(2) et l'aptitude à se dissoudre dans des *solvants organiques* (non-polaires ou pouvant former des liaisons à hydrogène).

En revanche, les composés **ioniques** *"traditionnels"* sont associés à des **structures réticulaires tridimensionnelles** *"infinies"*, formées d'**ions** *positifs* et *négatifs* unis par des **forces électrostatiques très fortes**. C'est l'**extension** *"infinie"* de la liaison qui est responsable pour les *performances* sur le plan des *paramètres physiques* envisagés et sa nature essentiellement *électrostatiques* qui justifie la préférence pour les *solvants non-organiques* (donc, dans leur plupart, polaires).

---

(1) Des nombreux métaux de transition ou de transition profonde absorbent à chaud, en quantités variables (suivant les conditions de température et de pression) des atomes non-métalliques de petite taille (tels que l'hydrogène, le bore, le carbone ou l'azote), les solutions solides ainsi obtenues conduisant à des composés dits **interstitiels** ou **métalliques** (suivant le cas: hydrures, borures, carbures, nitrures), susceptibles, éventuellement de se mettre en équilibre avec les atomes occlus.

(2) Température de fusion, masse volumique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Toutefois, on connait pas mal de composés dont la liaison est essentiellement covalente mais son extension est pareille à celle observée dans les composés ioniques(1). Symétriquement, on peut avoir des composés moléculaires formés par des liaisons essentiellement ioniques(2). Dans tous ces deux cas, les propriétés physiques des composés concernés sont celles ussuellement associées à l'*extension* correspondante de la liaison(3).
Par ailleurs, certaines **discontinuités** dans le comportement des divers composés appartenant à la *même catégorie chimique*(4) ne sont pas l'indice d'un changement brutal dans le *type de liaison*, mais plutôt d'un *changement de structure*, par *passage* d'un édifice *tridimensionnel* à un édifice *moléculaire* avec des liaisons *intramoléculaires faibles*, du type van der Waals.

En ce qui concerne les composés dits **métalliques**, leur structure est également **tridimensionnelle** (étant doné qu'ils sont formés à partir des *réseuax métaliques*), d'où la *ressemblance* (partiale) aux propriétés physiques du *métal d'accueil,* les *differences*(5) observées devant être reliées à la *nature particulière de la liaison* ***atomes métalliques-atome non-métallique*** (d'insertion)(6).

○ Ainsi, *Rundle* interprète la *fragilité* de ces composés et leur préférence aux *certains type structureaux*(7) dans les termes de la formation d'*une liaison métal - non-métal* du type p^3 (8) où *chaque lobe* d'une orbitale de valence *p* d'un atome *non-métallique* recouvre *une orbitale* de valence d'un atome *métallique* voisin; les *orbitales moléculaires*, ainsi formées (c'est-à-dire que *deux orbitales moléculaires*, chacune pouvant accueillir deux électrons, sont formées à partir de *trois atomes*, l'atome non-métallique utilisant une seule orbitale *p* pour se lier à deux atomes métalliques différents) correspond à des liaisons dites **semi-liaisons**.

---

(1) Par exemple les silicates (sauf les orthosilicates) dont la charpente est construite par enchaînement de tétraèdres SiO_4 avec *mise en commun* d'un ou plusieurs atomes d'oxygène par les sommets.
(2) Par exemple Li_4Me_4, formé d'*ions* Li^+ et Me^-.
(3) Les composés covalents "infinis" présentent des propriétés ussuellement associées aux composés essentiellement ioniques et à l'inverse.
(4) Dans le cas des halogénures, par exemple, l'évolution des températures de fusion indique un changement progressif de structure:

	NaF	MgF_2	AlF_3	SiF_4	PF_5	SF_6
T_f (^{0}C)	988	1 266	1291 (subl)	- 90	- 94	- 50
	composés tridimensionnels			composés moléculaires		

(5) Fragilité, parfois compacité différente du réseau et températures de fusion et duretés plus élevées.
(6) Les atomes non-métalliques occupant les sites délimités par les atomes métalliques.
(7) Notamment le type **NaCl**, où chaque atome non-métallique est entouré par six atomes métalliques, type observé frequemment aux composés interstitiels, sauf les hydrures.
(8) Dans les cas des borures, carbures et nitrures interstitiels des métaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Donc, à partir de cette *hypothèse* on peut admettre que la *fragilité* des composés interstitiels est la conséquence du caractère de *semi-liaison* de la liaison métal - non-métal et les propriétés physiques *plus pérformantes* sont la conséquence des *distances plus courtes* (métal - non-métal) se traduisant par une plus grande *compacité* d'ensemble[1] du réseau.
- Observer que ce modèle n'est pas appliquable aux *hydrures interstitiels* dont les propriétés sont *sensiblement différentes*[2] de celles observées chez les autres composés interstitiels des métaux.

A l'égard du *caractère unitaire* de la liaison chimique et du *passage progressif* d'un type de liaison à l'autre on doit souligner l'importance de la **taille** des *particules* (*atomes, ions, molécules*) contenues dans un composé chimique, qui peut jouer un *rôle*, parfois décisif, sur plusieurs *plans*:

Sur le **type de liaison**, rappelons que le rapport *caractère ionique / caractère covalent* d'une *liaison* chimique est lié au phénomène de *polarisation* qui, à son tour, est sensiblement influencé par les *tailles* des particules formant la liaison[3].

Sur le **type structural**, le rapport des rayons des particules associées est décisif pour le *nombre de coordination* et pour la *stabilité* du réseau; la possibilité d'*encagement* des entités chimiques différentes dans un réseau donné[4] dépend du *dyamètre de la cage* autant que de la *taille* de la *particule encagée*.

Enfin, sur le plan de la **réactivité chimique** des composés, l'enconbrement d'un *site réactionnel* peut résulter de la grosseur des particules mises en jeu (*facteurs stériques*) etc.

Aux tendances générales déjà discutées[5] ajoutons que:

Dans un *composé chimique* les **distances intermoléculaires** (sensiblement liées au *type de liaison* autant qu'au *type structural* du composé) sont considérées, en *première approximation*, comme la *somme des rayons* des particules composantes.

---

(1) Le faible écart des atomes métalliques (nécessaire pour permettre l'insertion des atomes non-métalliques dans le réseau d'accueil) est plus que compensé par la formation des liaisons métal - non-métal (plus courtes); de plus, la présence des atomes non-métalliques détermine l'augmentation du nombre des orbitales de valence utilisées éffectivement par les atomes métalliques dans les liaisons métal - métal.

(2) Les hydrures sont généralement facilement oxydables et leurs structures sont souvent moins compactes.

(3) Règles de Fajans, paragraphe IV.1.1.

(4) Dans les composés interstitiels.

(5) Paragraphe II.4 (rayons métalliques), paragraphe III.3 (rayons atomiques).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ On définit par suite les **rayons covalents**(1) et les **rayons métalliques** également comme la *moitié de la distance internucléaire* séparant les *atomes* concernés; les **rayons ioniques** sont associés aux *distances de meilleure séparation* (issues de *courbes d'isodensité électronique*)(2); dans les composés solides *moléculaires* on peut définir des **rayons van des Waals**, associés aux *distances d'approche minimale*(3).

Dans un *composé chimique* la **taille effective** d'une particule composante dépend de son *nombre de coordination*(4) (augmente avec l'augmentation de la coordinance(5)) et du *degré d'oxydation* (diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation positif(6).

La **structure** des composés chimiques des métaux *à l'état solide* (c'est-à-dire les *rélations spatiales* entre les diverses particules formant leurs réseaux cristallins) est le plus fréquemment interpretée dans les termes d'un **modèle d'empilement** où les particules respectives sont associées à des **sphères rigides**. Les *propriétés macroscopiques* des diverses *catégories de composés* (ioniques, interstitiels ou covalents) sont mises en relation avec la **compacité de l'empilement** (qui, à son tour, est largement sous l'influence des caractéristiques des *liaisons*(7) assurant la *cohésion* du réseau) autant que du *rapport des tailles* des particules empilées. Suivant les particularités de ces facteurs, ont été proposés des **modèles compacts** (d'*empilement*) ou des **modèles éclatés**.

○ On a vu que lorsque les *particules* formant le réseau sont *identiques* et le *forces* assurant sa *cohésion* sont *très fortes*(8) les *assemblages* les **plus compacts** qu'on puisse obtenir sont l'*assemblage* **cubique compact**

---

(1) Annexe III.

(2) Dans le cas du NaCl, par exemple, la *courbe d'isodensité électronique* (représentée en électrons par $(Å)^3$) indique une *distance de meilleure séparation* entre deux *ions* Na^+ et Cl^- voisins de 281 pm, *répartie* entre Na^+ et Cl^-, dont les *rayons de meilleure séparation* sont 117 pm (Na^+) et 164 pm (Cl^-). Evidemment qu'*en général* la taille d'un cation est inférieure à celle d'atome parent et que le rayon ionique diminue avec l'augmentation de la charge positive du cation, la situation étant symétrique pour les anions.

(3) Correspondant, dans les *modèles compacts*, aux *rayons des calottes sphériques* centrées sur noyaux.

(4) Dans un composé *covalent*: le nombre des *atomes* (ligands) *directement liés* à l'atome donné (atome central), dans un *composé ionique*: le nombre d'*ions* entourant, dans son *premier voisinage*, l'ion envisagé.

(5) En raison des *répulsions inter-ligands*; la tendance des ligands de *diminuer* ces répulssions les *écartent* de l'atome central.

(6) Tendance similaire à celle correspondant à l'*ionisation* de l'atome, mais *moins marquée*, le degré d'oxydation ne représentant qu'une *charge fictive*.

(7) Ces caractéristiques concernant la force, la directivité et l'expansion des liaisons.

(8) C'est le cas des réseaux métalliques où les particules empilées sont des atomes métalliques (identiques) et les liaisons (liaisons métalliques) sont très fortes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(**ccp**)[1] et **hexagonal compact** (**hcp**)[2], dont la *compacité* de l'empilement est de *74%* et dont le volume resté non-occupé est réparti en des **sites** de *forme géométrique régulière* (**tétraédrique, T** et **octaédrique, O**)[3], *délimités* par les sphères d'empilement.

○ Un arrangement **moins compact** (*compacité* de l'empilement de *68%*) présent, lui aussi, dans le cas de l'empilement des particules *identiques* unies par des liaisons *très fortes*[4], est l'*arrangement* **cubique centré** (**cc**)[5].

A partir de ces types d'arrangements compacts on peut interpréter la structure de nombreux *composés chimiques des métaux* en faisant, bien entendu, les *différences nécessaires* exigées de la *nature des particules* empilées et de la *force* (et de l'*extension*) des liaisons qui assurent la cohésion du réseau.

Ainsi, un grand nombre de **structures ioniques** peuvent être interprétées supposant que la *charpente* du réseau est construite par l'empilement (plus ou moins compact) d'*une partie des ions* composants, les *autres* occupant (partiellement ou totalement) les *sites* délimités par les ions empilés; la *cohésion* d'une telle structure est assurée par des liaisons *essentiellement électrostatiques*, donc *fortes* et *étendues* sur l'édifice réticulaire *entier*.

Dans la structure à l'état solide des composés **covalents** des métaux les particules empiles sont des *molécules discrètes*; les forces assurant la cohésion d'un tel édifice réticulaire sont *très faibles* (forces *intermoléculaires*, van der Waals).

Enfin, la structure des **composés interstitiels** des métaux est interprétée dans les termes d'un empilement des *atomes métalliques* formant un *réseau d'accueil*, avec l'occupation partialle ou totale des *sites* formés avec des *atomes non-métalliques*.

---

(1) Correspondant aux réseaux métalliques du type cubique à faces centrées (**cfc**).

(2) Correspondant au type structural hexagonal (**h**) des réseaux métalliques.

(3) Dans les arrangements **ccp** et **hcp** les sites **O** sont en nombre égal au nombre des sphères empilées et les sites **T** sont en nombre double.

(4) C'est le cas des réseaux métalliques où les particules empilées sont des atomes métalliques (identiques) et les liaisons (liaisons métalliques sont très fortes).

(5) Dénomination utilisée pour désigner le type de maille autant que le type d'empilement, correspondant à un arrangement plan carré des sphères empilées (moins compact que l'arrangement plan hexagonal).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On doit souligner que la **diminution de la compacité** de l'empilement, déterminée notament par l'*affaiblissement* des *forces de cohésion réticulaire*, se traduit par un *passage graduel* entre deux *cas limites*: structures **tridimensionnelles** *compactes* et *homogènes*(1) d'une part et structures **moleculaires**(2) *peu compactes* d'autre part, par l'*intermédiaire* des structures **polymérisées en feuillets et en chaînes**(3). Cette diminution de la compacité de l'empilement est associée également à la **distorsion** de l'édifice réticulaire, accompagnée par la *déformation des mailles*.

L'**évolution** des structures des composés chimiques de métaux dans les termes des *relations* qu'en puisse établir entre les *particularités des réseaux* (compacité, homogénité ou distorsions possibles) et les *propriétés* de ces composés, peut avoir comme *référence* un **modèle idéalisé** des *cristaux ioniques binaires* formés d'*ions monoatomiques* (associés à des sphères rigides) dont l'*assemblage* respecte des principes *géométriques* et *électrostatiques* simples; avec les *approximations* nécessaires les structures de tous les autre composés des métaux peuvent être considérées comme *dérivant* de ce modèle idéalisé.

Ainsi, selon un tel modèle, la structure d'un composé ionique du type **MX**(4) peut être associée à l'*empilement des anions* (plus volumineux), les *cations* occupant (en proportions bien définies et d'une façon symétrique) les *sites* délimités par les anions.

On peut avoir deux *modes différents*(5) d'empilement des anions:
✓ l'un conduisant à un *nombre maximale de contacts* entre les ions de *charge opposée*(6).
✓ l'autre conduisant à l'*écart maximale* des ions de *même charge*(7).

Le *mode d'empilement* des anions adopté autant que la *fraction des sites* **T** et / ou **O** occupés par les cations conduisent aux divers *types d'environnement mutuel* des ions et, par suite, à des divers **nombres de coordination**.

---

(1) Rencontrées dans les cas de certains composés ioniques binaires et de certains composés interstitiels des métaux.
(2) Spécifiques aux composés essentiellement covalents.
(3) Propres aux certains composés dont les liaisons rangent à la frontière ionique/covalent (par exemple CdI_2, ou la cohésion est assez grande dedans les feuillets mais plutôt faible entre les feuillets.
(4) **M**: cation; **X**: anion.
(5) En raison des *arrangements plans* des différents sphères.
(6) Correspondant à l'arrangement plan *carré*, où chaque sphère d'empilement se trouve en contact avec *quatre* autres (le cas du CsCl).
(7) Correspondant à l'arrangement plan *hexagonal*, où chaque sphère d'empilement se trouve en contact avec *six* autres (par exemple dans NaCl).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etant donné que ces nombres de coordination dépendent sensiblement de la *taille des ions différemment chargés* (s'entourant mutuellement dans le réseau), on peut prévoir **théoriquement** la disposition (de ces ions) correspondante à la **stabilité maximale** du réseau ionique[1], le *paramètre* décisif étant le **rapport des rayons ioniques** r^+/r^-.

Ce paramètre est un *guide théorique orientatif* pour prévoir combien des *anions* (**X**) peuvent, *géométriquement*, entourer un *cation* (**M**) donné.

Ces *prévisions théoriques* connues sous le nom de la **règle du rapport des rayons** sont résumées dans le tableau suivant (VI.1)

Table VI.1. Intervalles r^+/r^- de stabilité des géométries de coordination dans des composés ioniques binaires.

Nombre de coordination du M	Géométrie de coordination (Arrangement des X)	Intervale r^+/r^- (r_M / r_X) de stabilité
2	Linéaire	< 0,155
3	Trigonale	0,155 - 0,255
4	Tétraédrique	0,255 - 0,414
4	Carré (plane)	0,414 - 0,732
6	Octaédrique	0,414 - 0,732
8	Cubique	0,732 - 1
12	Dodécaedrique	> 1

Ces prévisions, souvent en bon, accord avec les structures réeles, ne sont pas toujours vérifiées, étant donné que cette règle repose sur des *hypothèses discutables* (liaison ionique pure, ions assimilés à des sphères rigides de rayons constants, empruntés à une échelle déterminée etc.).

Remarque:
Les *inadvertances* sont les plus *fréquentes* dans le cas des composés **MX** (où les cations et les anions ont le même nombre de coordination). Les prévisions sont toutefois *raisonnablement exactes* dans les cas des composés MX_2 et M_2X (où le nombre de coordination d'un ion est le double de l'autre).

Les **types structuraux** le plus *communs* des **composés ioniques binaires** des métaux M_aX_b sont présentés dans le tableau VI.2, quelques-unes de ces structures étant représentées dans les figures VI.2 - VI.4.

(1) La liaison ionique n'étant pas dirigée, au sens donné à ce terme pour les liaisons covalentes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau VI.2 Les types structuraux les plus communs des composés ioniques binaires des métaux.

Formule du composé	Type d'empilement			Fractions de sites occupés		Nombres de coordination	
M_aX_b	hcp	ccp	cc	T	O	NC_M	NC_X
MX		NaCl		0	1	6	6
MX	ZnS wurtzite	ZnS blende		1/2	0	4	4
MX			CsCl	1	0	8	8
MX_2		CaF_2		1	0	8	4
M_2X		Li_2O^*		1	0	4	8
MX_2	TiO_2			0	1/2	6	3
MX_2	CdI_2	$CdCl_2$		0	1/2	6	3
M_2X_3	Al_2O_3			0	2/3	6	4
MX_3	ReO_3			1	1	6	3
MX_3		AlF_3		1	1	6	3
MX_3			BF_3^*	1	1	6	3

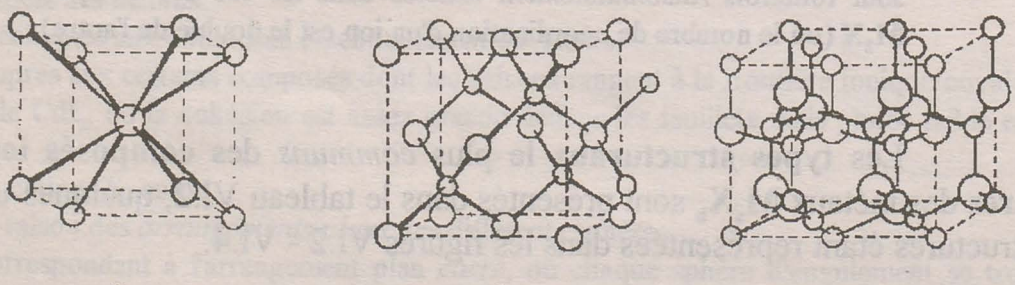
Remarques:

○ Généralement il s'agit de l'*empilement de l'anion*, les *sites* étant occupés par des *cations*, sauf pour les *exceptions* (*) où est à l'inverse.

○ Les structures **MX** des types *NaCl* et *CsCl*; $\mathbf{MX_2}$ (*CaF_2*, fluorine et *TiO_2*, rutile); $\mathbf{M_2X}$ (*ReO_3*, *AlF_3*) sont adoptées notamment par les composés dont les liaisons sont *essentiellement ioniques* (surtout dans des *oxydes* et *fluorures*, sauf pour le type *CsCl* où $NC_{F^-} = 8$ n'est pas favorable, en raison des répulsions).

○ Les structures $\mathbf{MX_2}$ (types *CdI_2* et *$CdCl_2$*, *polymérisées en feuillets*), $\mathbf{MX_3}$ (type *BiF_3*) sont adoptées par les composés dont le *pourcentage de covalence* de la liaison est *assez élevé*. C'est pareillement pour les structures *polymérisées en chaînes* (fig. VI.5).

○ Parmi les structures adoptées par les composés *essentiellement ioniques* les types *CsCl*, *TiO_2*, *AlF_3* sont *moins compacts*, soit en raison de l'*empilement (CsCl)*, soit par la *déformation de la maille* (*TiO_2*: maille orthorombique; *AlF_3*: maille rhomboédrique).



a *b* *c*

Figure VI.2 Types structuraux des composés ioniques **MX**; a) *NaCl*; b) *CsCl*; c) *ZnS* (blende); d) *ZnS* (wurtzite).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

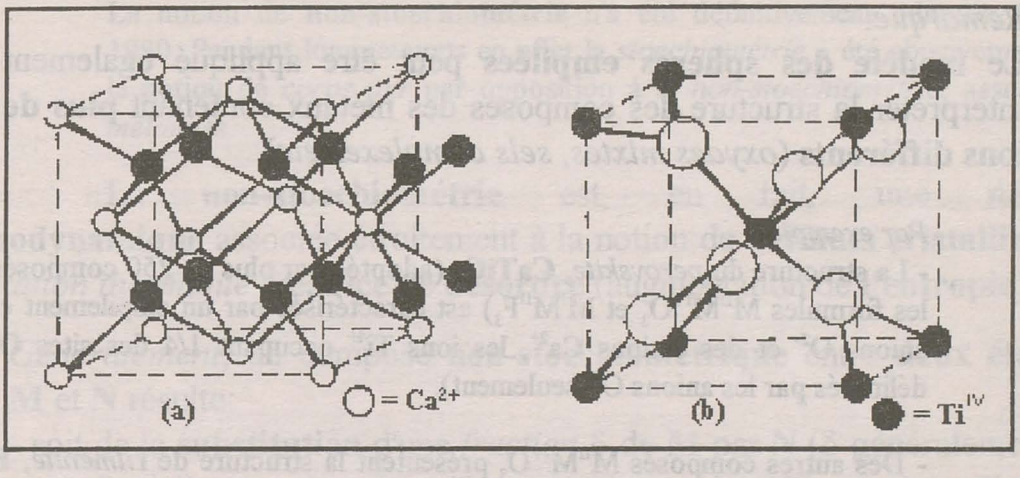


Figure VI.3 Types structuraux ioniques $\mathbf{MX_2}$; a) fluorine (CaF_2) b) rutile (TiO_2).

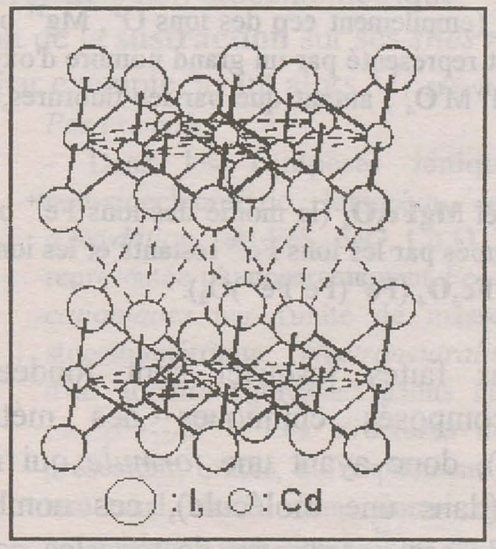


Figure VI.4.
Structure polymérisée en feuillets ($Cd\ I_2$).

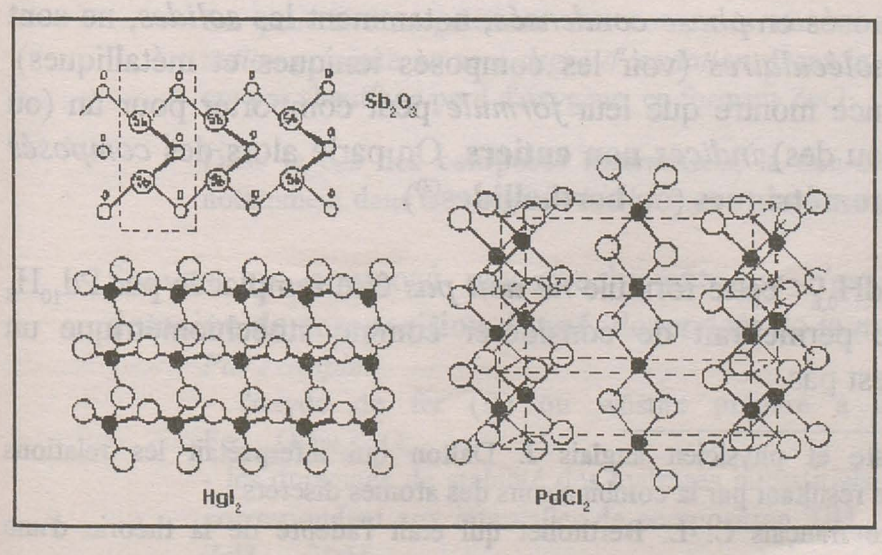


Figure VI.5.
Structures polymérisée en chaînes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarque:
Le **modèle des sphères empilées** peut être appliqué également pour interpréter la structure des composés des métaux contenant **plus de deux ions différents** (*oxydes mixtes, sels complexes etc*).

Par exemple:
- La structure du *perovskite*, **$CaTiO_3$** (adoptée par plus de 250 composés ayant les formules $M^{II}M^{IV}O_3$ et $M^{I}M^{II}F_3$) est caractérisée par un empilement **ccp** des anions O^{2-} et des cations Ca^{2+}, les ions Ti^{4+} occupant 1/4 des sites **O** (ceux délimités par les anions O^{2-} seulement).

- Des autres composés $M^{II}M^{IV}O_3$ présentent la structure de l'*ilménite*, **$FeTiO_3$** (empilement **hcp** des anions O^{2-}, les cations occupant 2/3 des sites **O**); noter que le type *perovskite* est préféré par les cations M^{2+} volumineux, pendant que le type *ilménite* est favorisé par des cations M^{2+}, M^{3+} de rayons voisins.

- Le type *spinelle*, **$MgAl_2O_4$** (empilement **ccp** des ions O^{2-}, Mg^{2+} occupant les sites **T** et Al^{3+} les sites **O**) est représenté par un grand nombre d'oxydes mixtes $M^{II}M_2^{III}O_4$, $M^{IV}M_2^{II}O_4$ ou $M^{IV}M^{I}O_4$, autant que par les fluorures, sulfures et selenures correspondants.

- Le type *spinelle inverse*, tel **$MgFe_2O_4$** (la moitié des ions Fe^{3+} occupant les sites T, les sites O étant occupés par les ions Fe^{3+} restants et les ions Mg^{2+}) est caractéristique également au **Fe_3O_4** ($Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$).

Toutes les observations faites jusqu'içi sont fondées sur la supposition selon laquelle les composés chimiques des métaux sont **stoechiométriques** (ou **daltonides**(1)), donc ayant une *formule* qui indique *le nombre d'atomes unis entre eux* (dans une molécule), ces nombres étant **nécessairement entiers**. Mais c'est le cas *notamment* de tous les *composés à l'état gazeux*.

Les composés en *phase condensée*, notamment les *solides*, ne sont pas nécessairement *moléculaires* (voir les composés ioniques et métalliques). Dans ce cas l'expérience montre que leur *formule* peut comporter pour un (ou des) constituants un (ou des) *indices* **non entiers**. On parle alors des *composés* ou *solides* **non-stoechiométriques** (ou **berthollides**(2)).

Par exemple, $PdH_{0,8}$< cette formule *ne doit pas* être remplacée par $Pd_{10}H_8$ car cet artifice permettrait de considérer comme stoechiométrique un composé qui n'est pas.

(1) Du nom de chimiste et physicien anglais J. Dalton qui interprètait les relations stoechiométriques comme résultant par la combinaisons des atomes discrets.
(2) Du nom du chimiste français C. L. Berthollet qui était l'adepte de la théorie d'une composition variable des composés chimiques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La notion de **non-stoechiométrie** n'a été définitivement adoptée que vers 1930. Pendant longuetemps en effet la *stoechiométrie* à été abusivement liée à la notion de *corps pur* par opposition à la *non-stoechiométrie*, associée aux *mélanges*.

La **non-stoechiométrie** est, en fait, une **nécessité thermodynamique** associée étroitement à la notion de **deffauts cristallins** donc à l'*agitation thermique* créatrice de **désordre** (augmentation de **l'entropie**).

Généralement, un composé **non-stoechiométrique** entre **deux éléments M** et **N** résulte:
- soit de la **substitution** d'une *fraction* δ de **M** par **N** (δ généralement petit avant l'unité); on a alors $M_{1-\delta}N_{1+\delta}$; c'est le cas des **alliages métalliques**;
- soit de l'*incorporation* par **insertion** d'un *excès* de l'un des deux constituants, **N**, par exemple, $MN_{1+\delta}$; c'est les cas des composés **interstitiels** non-stoechiométrique;
- soit de la **sustraction** sur ses *sites normaux* de l'un des deux constituants, **M** par exemple, ayant alors $M_{1-\delta}N$; c'est le cas des **composés ioniques**.

Par exemple:

- Dans les **composés ioniques** on a souvent le phénomène de non-stoechiométrie lorsqu'un *cation* peut présenter *plusieurs degrés d'oxydation*, tels FeS, FeO, Cu_2O, NiO, CuI; ainsi, la formule du FeS peut être représentée plus correctement $Fe_{1-\delta}S$, ou δ représente la fraction de *vacances cationiques* par l'unité de masse de réseau correspondant à la formule stoechiométrique; l'*électroneutralité* du réseau est conservée par l'*oxydation* d'un nombre équivalent d'ions Fe^{2+} à Fe^{3+}, conduisant à une composition $Fe^{+}_{1-\delta}Fe^{3+}_{2\delta/3}S^{2-}$. Les structures des oxydes du fer FeO, γ-Fe_2O_3 , Fe_3O_4 présentent, toutes, un empilement **ccp** des ions O^{2-}; dans le cas du FeO (type structural NaCl), étant donné que le pourcentage d'occupation des sites octaédriques avec des Fe^{2+} est de maximum 95% une *formule limite* (reflétant le *rapport stoechiométrique*) peut être $Fe_{0,95}O$.

On peut avoir également des composés non-stoechiométriques lorsque le *cation* présente *un seul degré d'oxydation*. Dans le cas du ZnO, par exemple, qui par chauffage perd d'oxygène, en formant $ZnO_{1-\delta}$.

Dans le cas des **composés interstitiels**, la non-stoechiométrie est présente notamment dans la catégorie des *hydrures* (par exemple $TiH_{1,5}$, $ZrH_{1,96}$ etc.).

Souvent un composé non-stoechiométrique n'est **stable** que dans un **domaine de composition donné**, dépendant de la *nature du métal*.

Par exemple:

- l'oxyde de fer (II) ou wüstite préparé à 2000°C a pour formule $Fe_{0,852}O$-$Fe_{0,953}O$;
- les domaines de stabilité des hydrures interstitiels du titane et du zirconium correspondent aux intervalles de composition $TiH_{1,5}$ - $TiH_{1,97}$, respectivement $ZrH_{1,65}$ - $ZrH_{1,96}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

*

Compte tenu de tous les aspects présentés jusqu'içi on peut **conclure** que: le **type ionique** est représenté largement par les composés chimiques du métaux du **bloc s**; dans le **bloc d**, à coté d'une assèz large gamme de composés ioniques (rappelons que tous les métaux de transition peuvent former des ions M^{2+} de stabilité variable), le **type covalent** est aussi largement représenté (surtout par les composés contenant le métal dans un *degré d'oxyadtion élevé*); les composés des métaux appartenant au **bloc p** rangent *généralement* à la *"frontière"* **type ionique / type covalent**; dans le **bloc f** les composés sont notamment **ioniques** dans le cas des **lanthanoïdes** et recouvrent (suivant leur *position dans la série*) les **deux types** dans le cas des **actinoïdes**. A tout ça, on doit ajouter que les **composés interstitiels** sont formés notamment par les *métaux de transition* (**bloc d**) et *de transition profonde* (**bloc f**).

*

Remarque:

La classification des composés chimiques des métaux en composés *ioniques, covalents* et *interstitiels* (classification assèz arbitraire et approximative mais souvent convenable) concerne les composés dits **"simples"** (hydrures, oxydes, halogénures, sulfures, oxysels etc.).

Une catégorie très importante et large de composés des métaux est formée par les **composés de coordination** (ou **complexes**)[1].

Selon la *définition*[2] formulée par l'*UICPA*: un **ion** ou une **molécule de coordination** contient un *atome central*[3] ou *noyau*, le plus souvent métal de transition[4], attaché à d'autres atomes, groupes d'atomes ou ions (*coordinants* ou *ligands*) dont le nombre de coordination **depasse** celui correspondant à la valence classique de l'atome central dans ses composés usuels ("simples")[5].

Etant donné que la chimie coordinative ne représente pas l'objet de notre étude présent nous alons nous limiter à quelque aspects concernant la **nature des liaisons** dans les **complexes** métalliques, suivant l'évolution hystorique des modéles s'en occupant.

(1) Etudiés largement par la Chimie Coordinative.

(2) Cette définition découle du premier modèle des complexes, conçu par A. Werner (chimiste suisse, Prix Nobel en Chimie, 1913).

(3) Dans des différents degrés d'oxydation, positifs (les plus fréquents), zéro, ou même négatifs (rarement).

(4) On connait pourtant pas mal de composés de coordination des métaux représentatifs.

(5) Par exemple $[Fe(CN)_6]^{3-}$, alors que la valence usuelle du fer est deux ou trois.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi, la **théorie d'Alfred Werner** (qui est la base[1] des théories modernes) suppose que les métaux ont *deux types de valence*: la *valence primaire (ionique), non-dirigée*, pouvant être satisfaite seulement par des *ions négatifs* (dans des sels simples, par exemple, tel $CrCl_3$) et la *valence secondaire, dirigée octaédriquement*, responsable par exemple pour l'adition du NH_3, avec la formation d'un composé dont la formule $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ correspond en fait à une répartition des particules entre une *sphère intérieure*, formée avec la contribution de la *valence secondaire* du Cr^{3+}, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, et une *sphère extérieure*, dans la formation de laquelle est impliquée la *valence primaire* du Cr^{3+}, donc $[Cr(NH_3)_6]^{3+}3Cl^-$.

En 1927 **Sidwick** propose un **modèle** basé sur la formation des *liaisons covalentes du type donneur - accepteur* (liaisons *datives*) entre l'atome (l'ion) central (*acide de Lewis*) et les ligands (*bases de Lewis*), ce qui permet de porter *le nombre total d'électrons* de l'atome central à celui du *gaz noble* situé dans la même période, *stabilisant* ainsi le complèxe (*règle du nombre atomique effectif*[2]).

Ultérieurement, **Pauling** applique aux complexes la *règle de l'électroneutralité*, considérant que le *caractère ionique partiel* de la liaison covalente entre des atomes *d'électronégativités differentes* permet de ramener leurs charges à des *valeurs faibles*.

Le **modèle des orbitales moléculaires** (*délocalisées*) appliqué aux complexes consiste à *sélectionner* des *orbitales atomiques* du *métal* d'*énergie convenable* et à les *combiner* à des *groupements* d'orbitales des *ligands* de même *symétrie* pour obtenir les *orbitales moléculaires liantes*, *antiliantes* et éventuellement *non liantes* susceptibles *d'accueillir* des électrons.

Le **modèle du champ cristallin**, supposant les liaisons métal - ligands comme *ioniques*[3], assimile les *ligands* à des *charges négatives ponctuelles* disposées *sur les axes* de *référence* du *métal* la *séparation énergétique* des *orbitales moléculaires* étant le résultat des *rélations spatiales* entre les orbitales de valence du métal et les ligands.

La *varieté* même de ces **modèles**, la diversité des *points de vue* adoptés, confirme la **complexité** de la *liaison* dans les *composés de coordination*, chacun de ces modèles éclairant seulement *partiellement* la nature de cette *liaison* et les *propriétés* des complexes métalliques.

---

(1) Rappelons qu'en 1893, lorsque A. Werner a formulé sa théorie, l'électron, le fondament de tous les modèles modernes de la liaison chimique, n'était encore pas connu; d'içi le caractère intuitive de la thèorie de Werner.

(2) Règle qui soufre de *nombreuses exceptions*, étant fiable, en fait, seulement pour les composés organométalliques (exemple métal - carbonyles).

(3) Contrairement à l'évidence expérimentale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.2. Stabilité et réactivité des composés chimiques des métaux

Lorsqu'on fait des appréciations sur la **stabilité** d'un composé chimique quelconque, les *aspects* qu'on doit préciser sont:

- la **nature** de cette **stabilité** (**thermodynamique** ou **cinétique**);
- l'**agent** *envers lequel* le composé envisagé est (plus ou moins) **stable**.

En dernière instance il s'agit donc de *prévoir* (à partir d'un *bilan thermodynamique*) la **tendence d'évolution** du composé respectif dans les *conditions* crées par divers *agents* (température, solvant, d'autres composés chimiques ayant une aptitude prononcée aux échanges de diverses particules, notamment des protons et des électrons) et la **vitesse** attendue de cette *tendance d'évolution*. C'est donc évident qu'une *faible* **stabilité** d'un composé chimique dans des conditions données détermine une **réactivité** *notable*.

VI.2.1. Stabilité des composés

Rappelons que de point de vue **thermodynamique**, le *sens d'évolution* d'un système quelconque est déterminé par le *bilan* de *deux facteurs*, l'un, **enthalpique** (ΔH), reflétant l'*échange* **énergétique** associé à l'évolution et l'autre, **entropique** (ΔS), reflétant l'*évolution globale* de l'**entropie** du système. Autrement dit le système a la *tendence d'évoluer* **spontanément** dans le sens correspondant à une *variation négative* de la *différence d'énergie libre Gibbs*, $\Delta G < 0$, où $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, l'*équilibre*, donc la **stabilité** du système pouvant être défini par l'expression $\Delta G = 0$.

Si le système considéré est un **composé chimique** mis en présence de divers **agents**, l'*évolution* probable du composé correspond, suivant le cas, à un processus **physique** (*fusion*, par exemple), **physico-chimique** (par exemple *dissolution*) ou à une **réaction chimique**. Dans tous ces cas le facteur **enthalpique** représente un *bilan* des *effets énergétiques* correspondant aux **liaisons rompues et rétablies** et le facteur **entropique** est largement déterminé par l'**état** des *produits*[(1)]; lorsque le processus est une **réaction chimique**, la *dufférence d'énergie libre Gibbs* est liée à la *constante d'équilibre* **K** de la réaction[(2)].

Généralement, la différence d'énergie libre Gibbs devient négative, en trois situations:

(1) L'entropie est considérée nulle à l'état solide (les particules composantes pouvant executer seulement des vibrations en rapport d'un point fixe), assèz élevée à l'état liquide et extrêmement élevée à l'état gazeux.

(2) $\Delta G = -RT \ln K$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. $\Delta H < 0, \Delta S > 0$, donc lorsque le deux facteurs *favorisent* l'évolution du système dans le sens thermodynamique.

   C'est, par exemple, le cas de la décomposition thermique du carbonate de calcium: $CaCO_{3(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g}$, en observant qu'une forte élévation de la température peut, théoriquement, rendre la réaction *impossible* par des raisons *entropiques* ($T\Delta S$); toutefois, l'effet **enthalpique** est içi le facteur *dominant* car il *dépasse*, en *ordre de grandeur*, l'effet **entropique**.
2. $\Delta H > 0, \Delta S > 0$ et $|T\Delta S| > \Delta H$, c'est-à-dire que le facteur **enthalpique** *s'oppose* à l'évolution mais, *à une certaine température*, le processus devient *thermodynamiquement possible* par des raisons **entropiques** et est *favorisé* par les *températures élevées*.

   C'est le cas de la dissolution en eau de certains solides ioniques, tel KCl:

   $KCl_{(s)} + (aq) \underset{\leftarrow}{\rightarrow} K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$; $\Delta H = +17\ kJmol^{-1}$,

   où l'évolution vers la droite augmente sensiblement le degré de désordre, donc la *solubilité* est *favorisée* par les *températures élevées*.
3. $\Delta H < 0, \Delta S < 0, |\Delta H| > |T\Delta S|$, donc le processus est favorisé par le facteur **enthalpique**, le facteur **entropique** s'en oppose mais il est dépassé, en ordre de grandeur; par le facteur **enthalpique**.

   C'est, par exemple, le cas de la réaction:

   $2Cu^+_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$.

Toutefois, un processus (une réaction) ayant une valeur ΔG négative élevée, peut être empêché par des effets cinétiques (énergies d'activation trop élevées), ayant donc une vitesse trop faible. La vitesse d'une réaction chimique est reliée à l'énergie d'activation et à la température par l'équation d'Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_{act}}{RT}}$$

où A est essentiellement constante pour une réaction donnée. La vitesse d'une réaction peut être donc généralement augmentée par l'élévation de la température et, également, par la présence des catalyseurs.

Bien entendu que les deux effets (**thermodynamique** et **cinétique**) réagissent **simultanément**, la **stabilité** ou, par contre, la **réactivité** d'un composé chimique dans des *conditions données* étant la *conséquence* de la **résultante** de ces *deux effets*.

Dans ce qui suit nous allons examiner les tendances générales des composés chimiques des métaux à l'égard de quelques *processus* notamment *fréquents*: dissolution, réactions acido-basiques, réactions redox.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.2.2. La solubilité des composés métalliques

La **dissolution** des composés solides est un *processus physico-chimique* où les **effets énergétiques** dont le *bilan* détermine l'ordre de grandeur du **facteur enthalpique** sont l'effet **endothermique** accompagnant la **séparation** des *particules* composant l'**édifice réticulaire** du solide et l'effet **exothermique** associé à la **solvatation** des particules ainsi séparées (c'est-à-dire la *formation de liaisons* entre ces *particules* et les *molécules du solvant*).

L'effet **endothermique** est donc étroitement lié à l'**énergie réticulaire** - *très forte* dans les solides *ioniques* et de plus en plus *faible* au fur et à mesure que le degré de *covalence* du composé *augmente*(1).

Sur le plan de l'effet **exothermique** on doit observer que la **solvatation** peut être associée soit aux *interactions électrostatiques* soit à la formation des *liaisons donneur - accepteur* entre les *molécules du solvant* et les *particules du soluté* (ions ou molécules), dans les deux cas le résultat étant la formation d'une **première sphère de solvatation** autour des particules dissolues.

A cet égard, on doit noter que les **forces attractives** entre des *molécules neutres* sont *très faibles* et celles entre des *ions* et des *molécules neutres* ne sont *pas* beaucoup *plus fortes*, sauf pour des *molécules* ayant un *moment dipolaire élevé* ou *facilement polarisables*.

Toutefois, l'effet **exothermique** de ls **solvatation** doit être apprécié **globalement**, tenant compte de la possibilité de formation des *sphères de solvatation* **successives**(2).

L'**effet entropique** accompagnant la *distruction* de l'édifice réticulaire et la *dispersion* des particules composantes (transformation *ordre→ désordre*) est généralement *favorable* à la dissolution. On doit toutefois mettre en évidence deux *phénomènes* qui peuvent conduir à une **diminution du désordre** et, par suite, à rendre l'*effet entropique moins marqué*: d'une part, l'éventuelle impossibilité de tenir les *particules dissolues* à une *distance raisonnable*, empêchant leur **association** en solution(3) (phénomène lié à la **permittivité relative**(4) du solvant) et d'autre part l'*ordre relatif* résulté par l'**orientation** des molécules du *solvant* par les *particules dissolues*.

---

(1) On peut considérer une relation de proportionnalité inverse entre la grandeur de l'énergie réticulaire et la taille des particules (ions ou molécules) composant le réseau.

(2) Phenomène favorisé par des particules dissolues ayant un grand pouvoir polarisant sur les molécules du solvant (par exemple des ions avec des densités de charge élevées).

(3) Notamment de paires d'ions.

(4) La permittivité relative $\varepsilon / \varepsilon^0$ d'un milieu est définie par le rapport de la capacité d'un condensator en présence / en absence de ce milieu entre ses plaques. On utilise aussi la notion de constante diélectrique ε du milieu respectif.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi, la distance séparant deux ions (ou même deux molécules polaires) *augmente*, donc la *force les attirant diminue* lorsque la *permittivité relative* du milieu (le solvant dans ce cas) *augmente* (par exemple, étant donné que la *permittivité relative* de l'*eau* est d'environ quatre vingt fois plus petite dans l'eau que dans le vide).

La **solubilité** d'un composé chimique peut être donc *évaluée qualitativement* et même *quantitativement* en prenant en compte tous ces facteurs, à partir du *signe et de l'ordre de grandeur* de la *différence d'énergie libre Gibbs en conditions standard*(1), ΔG^0, $\Delta G^0 = \Delta H^0_{diss} - T\Delta S^0$, où l'*enthalpie de dissolution* (ΔH^0_{diss}) est la *résultante*(2) d'une *enthalpie de dispersion*, ΔH^0_{disp} (3) (endothermique) et d'une *enthalpie de solvatation*, ΔH^0_{solv} (4) (exothermique).

Donc, *en somme*, la **solubilité** d'un composé chimique est *favorisée* par des *énergies réticulaires faibles*, des *enthalpies de solvatation élevées* et des *effets entropiques* également *élevées*, le **bilan** de ces facteurs (conduisant au *signe* et à la *grandeur* de la *différence d'énergie libre molaire* ΔG^0 (5)) étant la conséquence des **interactions mutuelles** entre les *particules dispersées* et les *molécules du solvant* (dépendant étroitement de leurs *particularités structurales*).

Ainsi, des *énergies réticulaires fortes*, conduisant à des *enthalpies de dissolution élevées* peuvent être **dépassées** (parfois largement) en utilisant un **solvant adéquat**, ayant la capacité de *développer*, par solvatation, un effet *exothermique* sensiblement *plus élevé* et / ou de *favoriser* un effet *entropique convenable*.

Donc, **sur le plan pratique**, les appréciations *théoriques* sur la **solubilité** doivent conduire au *choix* du **solvant optimal** pour un *certain* composé chimique (ou, au moins, de *délimiter* le champ des solvants **adéquats**) et, de plus, de *justifier* ou même de *prévoir* les **différences de solubilité** des *divers composés* dans un *solvant donné*.

Ainsi, pour les **composés ioniques des métaux**, les plus *adéquats* sont les solvants ayant un *moment dipolaire fort* et une *permittivité relative élevée, notamment* l'**eau**.

---

(1) Lorsqu'en dissolvant *une mole* de soluté on obtient une *solution idéale* ayant la *concentration* **1M** (1 mole soluté / 1000 ml solution).

(2) L'effet énergétique associé à la dissolution pouvant être *exo* ou *endothermique*.

(3) Reliée à l'*énergie réticulaire* standard ΔU^0 ($\Delta H^0_{disp}(endo) = -\Delta U^0(exo)$).

(4) L'*effet global*, du à la solvatation de *toutes* les particules (par exemple cations autant qu'anions) et tenant compte des *sphères de solvatation successives*.

(5) ΔG^0 peut être reliée au *produit de solubilité*, K ($\Delta G^0 = -$ RT lnK), mais une évaluation quantitative rigureuse doit tenir compte du comportement *non-idéal* des solutions et des autres *équilibres compétitives* (formation du complexes par exemple).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En effet, grâce à ses *particularites*[1], l'eau accomplit de façon **optimale** les prémisses d'un effet de *solvatation* (**hydratation** des ions du soluté) fortement exothermique et d'un effet entropique favorisant nettement la dissolution.

L'*interaction* des ions métalliques (*cations*) et des anions avec les *molécules d'eau* formant la **première sphère d'hydratation** est *très forte*.

Remarque:

Des deux *modèles limite* envisagés pour justifier la *nature* des liaisons assurant la formation de la *première sphère de solvatation*, le modèle électrostatique, mettant en jeu des *liaisons ion-dipôle,* semble plus prôche aux *ions* dont le *rapport charge / rayon* est *faible*[2].

◆ Le **modèle covalent**, supposant des *liaisons datives* molécule solvant → ion soluté, peut être appliqué notamment aux ions des *métaux de transition*[3].

Les molécules d'**eau** formant la *première sphère d'hydratation* d'un **cation métallique** sont *liées entre eux* par des *liaisons à hydrogène* **plus fortes** que celles formées dans l'*eau pure* à l'état liquide (en raison de la **polarisation** supplémentaire des molécules, due à l'*effet polarisant* de l'ion métallique) ce qui conduit à la formation d'une **deuxième sphère d'hydratation**. Les liaisons à hydrogène unissant les molécules d'eau formant la *deuxième sphère* d'hydratation sont *plus faibles* que celles unissant les molécules contenues dans la *première sphère* d'hydratation mais *toujours plus fortes* que dans l'*eau pure*, ainsi que, pour des *cations métalliques* ayant une *capacité polarisante* très élevée, le processus de la formation des *sphères d'hydratation successives* peut se *poursuivre*.

◆ D'içi la nécessité de prendre en compte, dans le bilan énergétique de la dissolution, l'*effet exothermique* **global** *de la solvatation*.

◆ Ainsi, en considérant seulement l'effet de la *première sphère d'hydratation*, donc en évaluant le *nombre des molécules* d'eau pouvant entourer, à leur *immédiate proximité*, les ions métalliques, l'*enthalpie d'hydratation* du Cs^+, par exemple, devrait être plus élevée que celle du Li^+ [4]; c'est, en effet, *vrai* pour la formation de la *première sphère d'hydratation*, Cs^+ étant lié *directement* à six molécules d'eau et Li^+ seulement à quatre molécules. Mais le *rapport charge / rayon*, beaucoup plus élevé dans le cas du Li^+, conduit à une *extension* notable de l'hydratation par formation des

(1) Moment dipolaire élevé, paires nonliantes sur l'oxygène, permittivité relative élevée.

(2) Par exemple $Na^+ + Cl^-$.

(3) Il s'agit alors des complexes (généralement hexacoordinés) où l'eau joue le rôle de ligand, par exemple $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, cation hexaaquafer (3+), de structure octaédrique.

(4) Cs^+ étant plus volumineux que Li^+.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sphères d'hydratation *successives*, ainsi que, en fait, c'est l'enthalpie d'hydratation du Li^+ qui est la plus élevée et le *rayon de l'ion hydraté* $Li^+_{(aq)}$ est supérieur au rayon du $Cs^+_{(aq)}$.

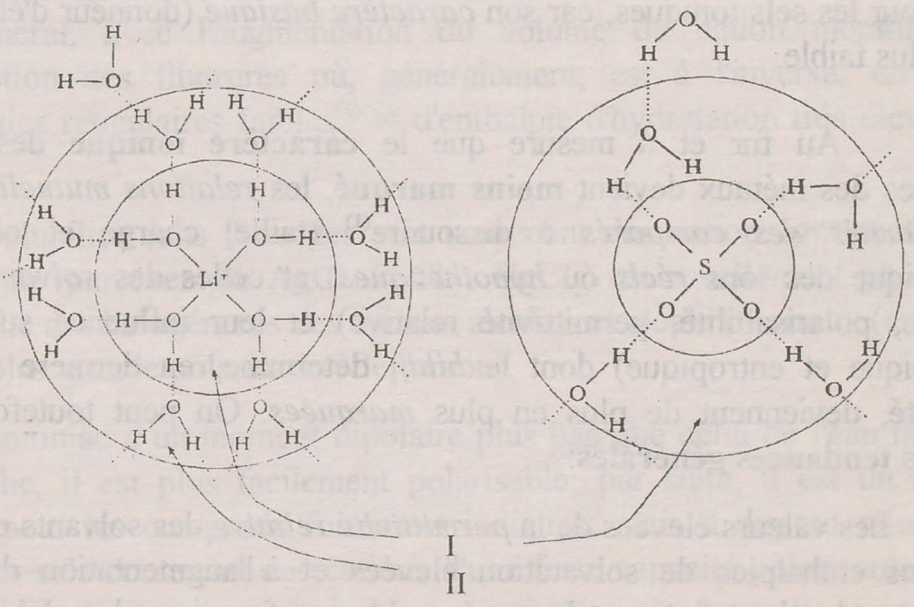


Figure VI.6. Ions hydratés; I: la première, II: la deuxième sphère d'hydratation.

Toutefois, parmi les anions, les enthalpies d'hydratation les plus élevées sont celles du F^- et du OH^- (en raison de la formation des liaisons à l'hydrogène très fortes); ainsi, les rayons ioniques des K^+ et F^- sont très voisines, mais, pourtant, l'enthalpie d'hydratation du F^- est beaucoup plus élevée que celle du K^+.

On a vu que la **permittivité relative** élevée de l'eau *empêche* la formation des *associations des ions*, phénomène contribuant à un **effet entropique** *favorisant*, qui peut être même **décisif** pour la solubilité.

Par exemple, les effets énergétiques associés à la dissolution du NaCl en eau, à 298 K sont:

$$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)}; \qquad \Delta H^0_{disp_{298}} = +757,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$Na^+_{(g)} + Cl^-_{(g)} \xrightarrow{(aq)} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}; \qquad \Delta H^0_{hydr_{298}} = -753,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Soit pour:

$$NaCl_{(s)} \rightarrow Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}; \qquad \Delta H^0_{diss_{298}} = +3,9 \text{ kJmol}^{-1}$$

donc un effet *enthalpique global endothermique*, mais étant donné que l'*effet entropique* de ce processus est $\Delta S^0_{298} = 42 \text{ JK}^{-1} mol^{-1}$ (augmentation globale du désordre),

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{diss_{298}} - T\Delta S^0_{298} = +3,9 - 298 \bullet 0,042 = -8,6 \text{ kJmol}^{-1}.$$

Cette valeur est *négative*, donc la dissolution du NaCl en eau est *possible* à 298K, l'effet *entropique* étant *décisif*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On doit observer que *le fluorure d'hydrogène*, **HF**, *en dépit* du son *moment dipolaire fort*, de sa *permittivité relative élevée* et de son *aptitude* à former des *liaisons à hydrogène, n'est pas* un solvant si bon que l'eau pour les sels ioniques, car son *caractère basique* (donneur d'électrons) est plus faible.

Au fur et à mesure que le **caractère ionique** des composés chimiques des métaux devient **moins marqué**, les *relations mutuelles* entre les *particularités des composés* à dissoudre[1] (taille, charge et configuration électronique des ions *réels* ou *hypothétiques*) et celles des *solvants* (moment dipolaire, polarisabilité, permittivité relative) et leur influence sur les *effets* (enthalpique et entropique) dont le *bilan* détermine, en dernière instance, la **solubilité**, deviennent de plus en plus *marquées*. On peut toutefois conturer quelques **tendances générales**:

➢ Les valeurs élevées de la *permittivité relative* des solvants conduisent à des enthalpies de solvatation élevées et à l'augmentation du degré de désordre des solutions, donc, généralement, favorisent la solubilité.

➢ L'augmentation des *tailles des particules*[2] formant le composé à dissoudre est associée à la diminution des enthalpies de dispersion mais, le même temps, à la diminution des enthalpies de solvatation; en revanche, les ions volumineux sont asociés à un plus grande désordre des solutions les contenant (en raison d'une plus faible orientation des molécules du solvant).

➢ L'effet des *charges*[3] des particules du soluté est encore plus marqué que celui des tailles. Ainsi, les charges élevées ont comme conséquence une augmentation des enthalpies de dispersion[4] supérieure à l'augmentation des enthalpies de solvatation; d'autre part, les ions de petite taille et de charge élevée conduisent à la diminution du désordre global de la solution (en orientant les molécules du solvent).

➢ La solubilité dépend de la *polarisabilité* des anions du soluté et des molécules du solvant. Ainsi, à l'exception des cas lorsque les molécules du solvant sont très facilement polarisables, la solubilité des sels contenant des cations avec une capacité polarisante trés élevée[5] est très faible.

(1) Particulièrement des sels.
(2) Ions réels ou hypothétiques.
(3) Réels ou fictives.
(4) Effet relié également à l'augmentation du facteur de Madelung.
(5) Ayant des petites tailles, des charges élevées et des configurations électroniques de la couche de valence de pseudo-gaz noble (18 e^-).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'évolution de ces *tendances générales* et leur *résultante globale* sur le plan de la *solubilité* peuvent être illustrées par quelques *exemples*:

- La solubilité dans l'eau des sels formés par les métaux du bloc **s** diminue, en général, avec l'augmentation du volume du cation métallique, à l'exception des fluorures où, généralement, est à l'inverse, en raison d'énergies réticulaires faibles(1) et d'enthalpie d'hydratation trés élevée des ions F^-.

- La solubilité dans l'eau des sels contenant des cations des métaux de transition (par exemple AgCl, $PbCl_2$, $HgCl_2$) est usuellement plus faible que celle des halogénures des métaux alcalins et alcalino-terreux (en raison d'une plus grande polarisation de l'anion).

- L'ammoniac a un moment dipolaire plus bas que celui de l'eau mais, en revanche, il est plus facilement polarisable; par suite, il est un solvant faible pour les composés fortement ioniques; mais il dissout mieux que l'eau les sels contenant des cations d'une forte capacité polarisante et des anions très facilement polarisables. Ainsi, les sels des cations avec une configuration électronique de pseudo-gaz noble de la couche de valence (fort polarisants) sont plus solubles dans l'ammoniac que dans l'eau, en raison de formation, en solution, des complexes stables avec l'ammoniac (très polarisable et basique).
En particulier, la solubilité des halogénures de l'argent dans l'ammoniac liquide augmente avec l'augmentation de la taille (et de la polarisation) de l'anion, pendant que dans l'eau l'évolution est inverse.

Toutefois, en raison de la complexité des effets concernés dans la solubilité, de leurs évolutions souvent irrégulières, les règles dont les termes on peut faire des prévisions théoriques ont une généralité et une fiabilité limitées et soufrent de nombreuses exceptions, leur verification pratique, dans des cas concrets, étant plus que nécessaire.

VI.2.3. Acido-basicité des composés chimiques des métaux

Des nombreuses particularités du comportement chimique des composés des métaux peuvent être interprétées dans les termes des diverses acceptions attribuées aux notions de **caractère acide** ou **caractère basique**. Un court rappel de l'évolution de la signification de ces termes doit surprendre les suivantes étapes:

(1) Dans le réseau, les ions métalliques, volumineux, peuvent établir des contacts directs (sans des ions F^- intermédiaires) ce qui affaiblit les forces cohésives en raison des répulssions entre les ions de même charge.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La définition d'**Arrhénius**[1], ayant seulement une valeur historique, a été pratiquement abandonnée, car elle est trop *restrictive*[2]; elle ne s'applique qu'aux *solutions aqueuses*.

La définition de **Brönsted** utilise le concept de *couple acide-base* (**couple conjugué**), la *relation* définissant un tel couple étant l'**échange des protons**[3] (AH/B, par exemple H_3O / H_2O, NH_4^+ / NH_3 etc.).

◆ Cette définition est très *générale*, car il *n'y a pas* l'obligation d'un *solvant* donné; le *couple acido-basique* est défini *simplement* par l'**échange du proton**, le *proton d'échange* étant usuellement noté $\mathbf{H^+}(0)$[4]. Le *solvant* peut intervenir en effet *explicitement* dans cet échange comme *donneur* ou comme *accepteur* de proton[5].

Remarques:

◆ La notion de **neutralisation** *disparaît* avec cette définition; par exemple, la réaction de H_3O^+ sur OH^- donne deux molécules d'eau *identiques*, mais *potentiellement* (avec la définition de Brönsted), *acide* pour l'une et *basique* pour l'autre.

◆ Les *hydroxydes métalliques* **solides** sont des *bases d'Arrhénius*, mais *pas de Brönsted*, en raison de l'*absence* de l'*acide conjugué*[6].

Ils est logique de poser qu'un *acide* est autant plus **fort** *intrinséquement* qu'il **cède** plus *facilement* le **proton d'échange** (*liaison faible avec H*) et qu'une *base* est autant plus **forte** *intrinséquement* qu'elle **fixe** plus *facilement* ce proton (*liaison forte avec H*).

◆ Dans un **couple conjugué**, un *acide fort* est donc associé à une *base faible* et inversement. L'échange de proton entre **deux couple conjugués** *en solution* permet de définir la **force relative** d'un couple, le **couple de référence** étant le *couple du solvant*.

◆ Les diverses couples acido-basiques peuvent donc être *classés* sur une **échelle d'acido-basicité** (dans un solvant donné).

---

(1) Pour Arrhénius les acides et les bases sont définis par les deux relations:

$HA \overset{H_2O}{\rightleftarrows} A^-_{(aq)} + H^+_{(aq)}$; $BOH \overset{aq}{\rightleftarrows} B^+_{aq} + OH^-_{aq}$ et la réaction d'entre eux est la *neutralisaton*

(HA + BOH = AB +HOH).

(2) Selon cette définition, les bases sont seulement les *hydroxydes solubles*; par exemple l'ammoniac, les amines etc. ne sont pas des bases d'Arhhénius.

(3) $A_1 \underset{\rightarrow}{\leftarrow} B_1 + H^+$; $B_2 + H^+ \underset{\rightarrow}{\leftarrow} A_2$ soit $A_1 + B_2 \underset{\rightarrow}{\leftarrow} A_2 + B_1$.

(4) Ne **pas** confondre ce proton *conventionnel* avec le proton *hydraté* ou le proton *gazeux* qui sont des *entités définies*, possédant un *statut thermodynamique*.

(5) Couples des solvants H_2O/OH^-, H_3O^+/H_2O; NH_4^+/NH_3, NH_3/NH_2^- (amidure). L'*autoinisation* du solvant peut être interprétée par sa *dualité fonctionnelle (amphiprotonisme)*.

(6) OH^- est une base dont l'acide conjugué est H_2O (absente dans le cas des hydroxydes métalliques à l'état solide).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Une réaction entre deux couples acido-basiques en solution a tendance, toutes choses égales, à se déplacer dans le sens de la transformation **de l'acide et de la base les plus forts vers l'acide et la base les plus faibles**.

Une *variante* de la *définition de Brönsted*, assez souvent utilisée pour la chimie des oxydes fondus à température élevée (*définition de* **Lux - Flood**) considère comme **particule d'échange**, dans et entre les couples, l'**ion O^{2-}**, soit **O^{2-}**(0). Selon la définition de Lux-Flood un *couple acide-base* est défini par la *relation*:

$$\text{acide} + O^{2-} \underset{\rightarrow}{\leftarrow} \text{base}^{(1)}$$

Par exemple, la réaction en milieu fondu pour la fabrication du verre ordinaire:

$$Na_2O + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 \text{ (métasilicate de sodium)}$$

peut être interprétée comme transfert de l'ion oxyde O^{2-} entre deux couples acide-base:

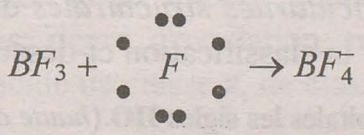
$$Na_2O \rightarrow 2Na^+ + O^{2-}(0)$$
base acide

$$SiO_2 + O^{2-}(0) \rightarrow SiO_3^{2-}$$
acide base

Une définition *extremêment large* des acides et des bases a été proposée en 1923 par **Lewis**: une base est un composé susceptible de partager une paire d'électrons avec un acide qui possède, par définition, une lacune de paire d'électrons (casse quantique vacante), avec formation d'un composé d'addition, soit:

$$A + :B \rightarrow A : B$$

Ainsi, dans les termes de la théorie de **Lewis**, dans la réaction:



l'anion fluorure est une *base* et le trifluorure de bore est un *acide*.

Il s'agit donc d'une **redistribution des électrons** des réactifs plutôt que d'une formation ou une redistribution d'ions caractéristiques. C'est donc une **définition électronique**, *mécanistique*, plus que *structurale*.

(1) Définition valable (suivant le cas) en milieu fondu autant qu'en solvents autoionisés ou non; un exemple de solvant autoionisant de cette façon est le tétraoxyde de diazote liquide (T_{ebn}=21,3°C): $N_2O_4 \rightarrow 2NO^+ + O^{2-}(0)$; $N_2O_4 + O^{2-}(0) \rightarrow 2NO_3^-$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Des *perfectionnements* importants ont été apportés à cette définition par **Mulliken** (1950) dans le cadre du *modèle des orbitales moléculaires*. Une **base** devient un composé utilisant une **orbitale moléculaire occupée** (*liante* ou *non liante*) d'*énergie* relativement **élevée**(1) et un **acide** un composé utilisant une **orbitale moléculaire vide** (*non liante* ou *antiliante*), d'*énergie* relativement **base**(1).

Bien entendu, ces diverses définitions des acides et des bases ne sont ni contradictoires ni incompatibles. Elles se recouvrent par *ordre de généralité croissante* et chacune peut être utile, dans des cas plus ou moins limités, pour interpréter le comportement acido-basique des certains composés des métaux, en certaines conditions (milieu, partenaire de réaction etc.).

Mais la théorie ayant une importance particulière dans la chimie des métaux est **la théorie généralisée des acides et des bases**, élaborée par *R.G. Person* (en 1963) à partir de la définition de *Lewis* et de nombreuses *observations expérimentales* (concernant la *préférence de certains ions métalliques* pour *certains ligands*(2) et inversement) qui ont conduit à la *classification des ions métalliques*(3) et les *atomes donneurs* d'électrons(4) en deux catégories; respectivement *acides* de **classe a** et de **classe b** et *basses* de **classe a** et de **classe b**(5).

Ainsi:

- les **ions métalliques** formant des *composés stables* avec les atomes donneurs occupant la *première position* dans les *groupes 5,6,7,B*(6) ont été dénommés *acides* de **classe a** , les *ions métalliques* formant des composés *stables* avec les *autres* atomes de ces groupes étant dénommés *acides* de **classe b**;
- les **atomes donneurs** ont été classés, à leur tour en *bases* de **classe a** (F, O, N) et *bases* de **classe b** (Cl, S, P, Br, Se, As,...).

La **théorie généralisée des acides et des bases** de *Person* relie ces observations expérimentales aux *particularités structurales* des ions métalliques et des atomes donneurs concernés par la classification ci-dessus et, en

(1) On utilise souvent pour désigner ces orbitales les sigles **HO** (*haute occupée*) et **BV** (*basse vacante*) ou bien **HOMO** (initiales de *Highest Occupied Molecular Orbitals*) et **LUMO** (*Lowest Unoccupied Molecular Orbitals*).

(2) Dans l'acception la plus large du concept (particule liée à un ion métallique soit dans des composés simples, soit en complexes, soit à l'état solide).

(3) Acides de Lewis.

(4) Bases de Lewis.

(5) Classification proposée par Ahrland, Chatt et Davis en 1958.

(6) En tenant compte que les atomes donneurs appartiennent le plus fréquement à ces groupes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

extrapolant les conclusions sur toutes les *espèces* cataloguées comme *acides* et *bases* par les définitions de *Lewis* et *Mulliken*, propose les *concepts* d'*acides* **forts** et **faibles**, respectivement de *bases* **fortes** et **faibles**[1] en fonction de certains *facteurs*:

1. Taille (rayon).
2. Charge / degré d'oxydation.
3. Structure électronique.
4. Nature des groupements attachés.

Ainsi, selon la théorie **HSAB**:

- Les **acides forts** (acides de **classe a**) sont de petite taille et de charge élevée; s'ils sont des métaux de transition ils ont des degrés d'oxydation élevés et la tendance d'avoir un nombre réduit d'électrons *d*.
- Les **acides faibles** (acides de **classe b**) sont volumineux et peu chargés; les métaux de transition ont la tendance d'avoir un grand nombre d'électrons dans la sous-couche de valence *d*.
- Les **bases fortes** (bases de **classe a**) sont très électronégatives, peu polarisables et très résistentes à l'oxydation.
- Les **bases faibles** (bases de **classe b**) ont une faible électronégativité, sont facilement polarisables et oxydables.

A partir de ce critère de classification on peut *apprécier* que:

A l'*état élémentaire*, les **métaux** sont des *acides* **faibles** (de **classe b**). Leur *grande majorité*, dans leur *degrés d'oxydation usuels*, sont des *acides* de **classe a** (le *bloc **s***, les métaux de *transition profonde*, les groupes *3A, 4A, 5A*, - entièrement, le chrome et le zinc dans le *bloc **d*** , et la *plupart* des métaux du *bloc **p*** (sauf Tl, Pb, Bi, Po)); le caractère de **classe b** est représenté par un petit nombre de métaux (Pd, Pt, Ag, Au, Hg), les métaux situés au *centre* du *bloc **d*** (Mo et W dans le groupe 6A, les groupes du manganèse, du fer, du cobalt, Ni et Cu), autant que les métaux du *type **p*** restants, manifestant un caractère **intermédiaire**[2].

◆ Observons qu'un métal donné peut présenter (en fonction de circonstances: degré d'oxydation, nature des groupements attachées) un caractère d'acide de classe a, de classe b ou intermédiaire.

◆ Dans le cas des *métaux de transition* le caractère d'*acide* de **classe b** est lié à l'*aptitude* marquée pour la formation des *liaisons* π retrodatives $M \rightarrow L$ (en raison du grand nombre d'électrons *d* das la couche de valence).

(1) D'ou le nom HSAB (Hard / Soft Acids / Bases) de cette théorie, mais les dénomminations acides et bases de classe *a* et *b* sont également utilisées.

(2) Classification donné par Ahrland, Chatt et Davies (1958).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Généralement les *espèces* (*acides* ou *bases*) ayant un caractère de **classe a** sont associées à une *séparation énergétique* **marquée** des orbitales **HO** et **BV** (*haute occupée*, **HOMO** et *basse vacante*, **LUMO**).

Quelques exemples d'espèces cataloguées comme acides / bases fortes (classe a), faibles (classe b) ou intermédiaires sont présentés dans le tableau suivant (table VI.1).

Table VI.1 *Acides forts* $\mathbf{A}_{(a)}$, *faibles* $\mathbf{A}_{(b)}$ et *intermédiaires* $\mathbf{A}_{(i)}$; *Bases fortes* $\mathbf{B}_{(a)}$, *faibles* $\mathbf{B}_{(b)}$ et *intermédiaires* $\mathbf{B}_{(i)}$ (1).

$\mathbf{A}_{(a)}$	H^+, Li^+, Cs^+ Be^{2+}, $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} Sc^{3+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}, Th^{4+}, U^{4+}, UO^{2+}, Pu^{4+} Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, VO^{2+}, Cr^{3+}, Cr^{6+}, MoO^{3+}, WO^{4+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Fe^{3+}, Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , Al^{3+}, AlH_3 , Ga^{3+}, In^{3+} Si^{4+}, Sn^{4+}, CO_2 , NC^+ N^{3+}, As^{3+} SO_3 , RSO_2^+, $ROSO_2^+$ Cl^{3+}, Cl^{7+}, I^{5+}, I^{7+}
$\mathbf{A}_{(b)}$	Pd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+} Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^+, Hg^{2+}, Hg_2^{2+} BH_3 , $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , $Ga(CH_3)_3$, Tl^+, $Tl(CH_3)_3$ Br_2 , Br^+, I_2 , I^+ Métaux à l'état élémentaire
$\mathbf{A}_{(i)}$	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} Rh^{3+}, Ir^{3+}, Ru^{3+}, Os^{3+} $B(CH_3)_3$, GaH_3 R_3C^+, Sn^{2+}, Pb^{2+} NO^+, Sb^{3+}, Bi^{3+} SO_2
$\mathbf{B}_{(a)}$	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 H_2O, HO^-, O^{2-}, ROH CO_3^{2-}, NO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-; F^-
$\mathbf{B}_{(b)}$	H^-, R^-, C_2H_4 , $C_6H_5^-$, CN^-, RNC, CO R_2S, RSH, RS^-, $S_2O_3^{2-}$; I^-
$\mathbf{B}_{(i)}$	N_3^-, N_2 , $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N (Py) NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-

C'est très important à signaler que le *caractère d'acide / de base* de **classe a / classe b** peut être interprété dans les termes d'une *aptitude intrinsèque* d'une espèce chimique autant qu'une *conséquence* de ses *interactions mutuelles* avec des certains *partenaires*.

(1) Les charges pouvant être, suivant le cas, réeles ou fictives (nombres d'oxydation).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mais l'*importance essentielle* de la **théorie HSAB** consiste dans l'élaboration d'un *principe* sur la **réactivité** des espèces pouvant être cataloguées comme *acides* et *bases* (Principe de Person) qui, en fait, a une applicabilité très *large*[1] sur le plan de la *prédiction* de la **stabilité** des composés chimiques des métaux (notamment dans le cas des *complexes*, où ce principe a une *valabilité générale*). Selon ce *principe*:

Les *acides* **forts** (**classe a**) *réagissent préférenciellement sur les bases* **fortes** (**classe a**).

Les *acides* **faibles** (**classe b**) *réagissent préférenciellement sur les bases* **faibles** (**classe b**).

Ce principe peut être illustré d'une façon schématique:

$$A_{(a)}B_{(b)} + A'_{(b)}B'_{(a)} \rightarrow A_{(a)}B'_{(a)} + A'_{(b)}B_{(b)}$$ [2]

Dans les termes de ce principe on peut conturer quelques **tendances générales**:

De nombreux *acides* et *bases* de **classe a** sont ceux ayant une *aptitude marquée* pour former des *liaisons essentiellement* **ioniques**; les acides et bases de **classe b** ont une aptitude plus marquée pour la formation des *liaisons essentiellement* **covalentes**.

La **stabilité** des *composés* du type **acide fort - base forte** est assurée par des *interactions prédominant* **ioniques**; la stabilité des composés **acide faible - base faible** est assurée par des *liaisons essentiellement* **covalentes**; généralement, on accepte que dans le cas des *composés*: *métal de transition* ayant *plus de six électrons* ***d*** dans la couche de valence (**acide faible**) - *ligands* (**bases faibles**), une contribution importante dans la stabilité des composés (notamment complexes) revient aux *liaisons* π **datives** $M \rightarrow L$ (liaisons *retrodatives*).

La **stabilité** des *composés* du type **acide fort - base faible** ou à l'inverse, **acide faible - base forte** est **faible** car les *modes d'interactions préférés* par les deux parténaires formant un tel couple sont *incompatibles* (ou, au moins, *peu compatibles*).

Remarque:
Le principe de Pearson corrige certaines *inadverdences* entre la pratique *expérimentale* et le *principe* formulé par *Pauling* sur le sens d'évolution d'un réaction chimique (vers la formation du *composé* caracterisé par la *différence d'électronégativité maximale* entre les parténaires, selon le *principe de Pauling*).

(1) En raison de la largeur des définitions sur les acides et sur les bases.

(2) A, A': acides; B, B': bases; (a): **forts/fortes** (classe **a**); (b): **faible** (classe **b**).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par exemple la réaction CsI + LiF devrait se produire, selon le principe de Pauling, dans le sens

$$CsI + LiF \rightarrow CsF + LiI$$

En réalité, le sens de la réaction est:

$$CsF + LiI \rightarrow CsI + LiF$$
$$(\Delta H_r = -63 kJmol^{-1}),$$

conformement au *principe de Pearson*, étant donné que Li^+ (*acide* de classe **a**) *préfère* F^- (*base* de classe **a**) et Cs^+ (*acide* de classe **b**) *préfère* I^- (*base* de classe **b**).

VI.2.4. Comportement électrochimique des composés métalliques

Le *comportement* d'un espèce chimique dans des *conditions données* est associé à une certaine *tendance* de l'espèce respective de *modifier* sont état structural et énergétique. Cette tendance peut être *spontanée* (lorsqu'elle est déterminée par une *faible stabilité intrinsèque*), ou *provoquée* par la présence de certains *agents* réagissant sur l'espèce envisagée (température, solvant, d'autres espèces chimiques ayant des *tendances d'évolution complémentaires* à la tendance de l'espèce envisagée).

Par exemple, la température peut provoquer la *décomposition thermique* de l'espèce concernée; la présence d'un *solvant* adéquat, sa *dissolution*; un autre composé chimique, peut, en certaines conditions, rendre *effective* l'**aptitude** de l'espèce respective à des *échanges de protons* ou à la *redistribution d'électrons* (conduisant à une *réaction acido-basique*) ou à des **échanges d'électrons** (déterminant une **réaction d'oxydo-réduction**). Toutes ces évolutions sont déterminées et controlées par des facteurs thermodynamiques et cinétiques.

On a vu que les transformations associées aux **réactions d'oxydo-réduction** consistent dans l'**échange d'électrons** entre deux **couples oxydant / réducteur**(1), la *force motrice* de la réaction étant la *différence* entre les *potentiels électrochimiques* des deux couples(2) et le *sens spontané* de la réaction correspondant à la transformation des *oxydants* et les *réducteurs* les **plus forts** en les *oxydants* et les *réducteurs* les **plus faibles**, donc, si $\varepsilon_2^0 > \varepsilon_1^0$,

(1) OX_1 / red_1 , OX_2 / red_2 .

(2) $\varepsilon_1^0, \varepsilon_2^0$ étant les potentiels électrochimiques standard (associés aux demi-réactions de réductions; par exemple, pour un couple ox_1 / red_1 , ε_1^0 est le potentiel associé à la demi-réaction: $ox_1 + ne^- \rightarrow red_1$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$ox_2 + red_1 \rightarrow ox_1 + red_2 ,$$

ce sens de transformation correspondant à une valeur *positive* de la *force électromotrice* de la réaction, $E^0 = \varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0$, donc à une valeur *négative* de la *différence d'énergie libre molaire*, $\Delta G^0 < 0$ ($\Delta G^0 = -z\mathcal{F}E^0$).

On a vu, également, comment se traduisent ces tendances sur le plan du comportement électrochimique des *métaux à l'état élémentaire* en divers milieux (aqueux, acide, neutre et basique)(1).

Le *comportement électrochimique* des *composés des métaux* obéit aux mêmes principes, la **prévision** de leurs réactions d'oxydo-réduction comportant, toutefois, des aspects plus complexes.

Les **diagrammes de Frost** donnent une **idée globale,** d'évolution des *potentiels redox* des différents *composés* chimiques correspondant aux *divers degrés d'oxydation* d'un *métal donné*, et donc des tendances des *réactions* d'oxydo-réduction impliquant ces composés. Dans un *but prévisionel* on peut *superposer* des diagrammes correspondant aux *éléments différents*.

Par exemple, dans la figure VI.7 est présenté le diagramme de Frost pour les éléments de la première série de transition.

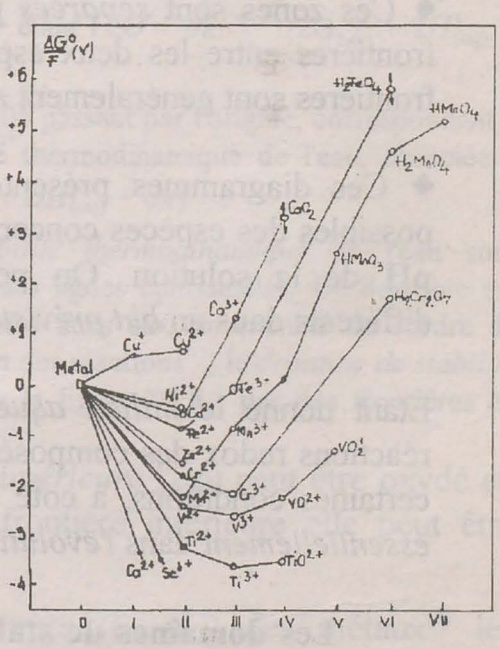


Figure VI.7
Diagramme de Frost pour les éléments de la première série de transition.

Rappelons que *la pente* de chaque *segment* correspondant à une demi-réaction $ox + ne^- \rightarrow red$ impliquant les espèces différentes formées par un métal donne est associée, en *grandeur* et *signe*, au *potentiel redox* respectif ($\varepsilon^0_{ox/red}$).

(1) Paragraphe IV.2.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

A partir de ce diagramme on peut donc prévoir des évolutions (en solutions aqueuses) telles:

$$2Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Cu$$

$$Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$$

$$2Mn^{3+} + Mn \rightarrow 3Mn^{2+}$$

$$2V^{2+} + VO^{2+} + 4H^{+} \rightarrow 3V^{3+}$$

Ces prévisions ont toutefois un *caractère approximatif*, elle ne tenant pas compte de l'influence des facteurs thermodynamiques(1) et cinétiques(2) sur l'évolution **effective** des réactions.

Des prévisions plus exactes peuvent être faites à l'aide des *diagrammes de Pourbaix*(3) (**diagrammes (E, pH)**), qui consistent à *déterminer* et à *représenter graphiquement*, à partir de la *relation de Nernst*(4) les **zones de prédominance** des diverses formes (degrés d'oxydation) sous lesquelles un élément peut se présenter en *solution aqueuse*, à une *température donnée* et dans des *conditions de concentration fixées*.

◆ Ces zones sont *séparées* par des *frontières* avec un *équilibre* sur ces frontières entre les deux espèces présentes d'une part et de l'autre. Ces frontières sont généralement *rectilignes*.

◆ Ces diagrammes présentent l'*avantage* de *visualiser* les *évolutions* possibles des espèces concernées en fonction du *potentiel redox* (E) et du **pH** de la solution. On peut également *superposer* des diagrammes différents dans un *but prévisionel*.

Etant donné le *milieu aqueux* dans lequel se passent la majorité des réactions redox des composés métalliques, on doit tenir compte que, dans certaines conditions, à coté du son *rôle de solvant*, l'**eau** peut intervenir *essentiellement* dans l'*évolution* des réactions.

Les **domaines de stabilité** *thermodynamique et cinétique de l'eau* sont présentés dans la figure VI.8.

(1) Influence des concentrations des espèces présentes (y compris du pH), température.
(2) Energies d'activation, donc vitesses de réaction.
(3) Chimiste belge contemporain.
(4) $E = E^0 + RT/z\mathcal{F}\ln\mathcal{Q}$ et, à 25°C, $E = E^0 - 0,06/z \ln K$ (en solutions diluées).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

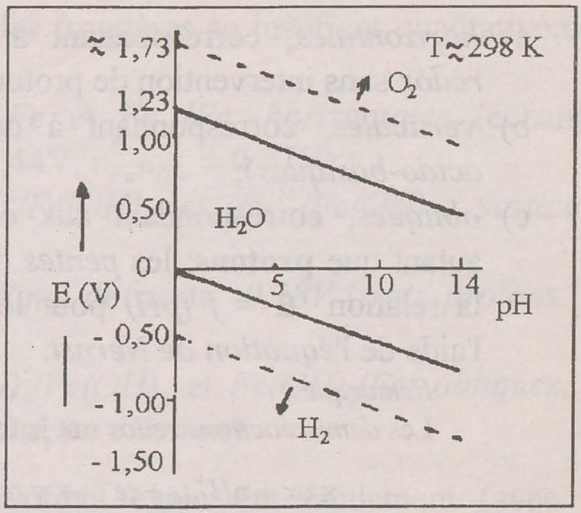


Figure VI.8.
Diagramme (**E, pH**) de l'eau.

Remarque:
L'eau peut être oxydée en O_2 ou réduite en H_2 d'où les deux demi-réactions faisant intervenir les couples ox/red: O_2/H_2O et H_2O/H_2:

$$1/2O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \underset{\rightarrow}{\leftarrow} H_2O \qquad (1)$$

$$H_2O + e^- \underset{\rightarrow}{\leftarrow} OH^-_{(aq)} + 1/2H_{2(g)} \qquad (2)$$

En appliquant à ces deux demi-réactions la relation de Nernst (pour p_{H_2}=1bar) on obtient les relations E = f (pH) suivantes:

(1): E = 1,23 - 0,06 pH (droite de pente - 0,06 et d'ordonnée à l'origine 1,23), correspondant à la frontière supérieure de stabilité thermodinamique de l'eau, l'équilibre sur cette frontière étant H_2O + ox $\underset{\rightarrow}{\leftarrow}$ $1/2O_{2\,(g)} + 2H^+_{(aq)}$ + red).

(2): E = - 0,06 pH (droite de pente -0,06 passant par l'origine, correspondant à la frontière inférieure de stabilité thermodinamique de l'eau, associée à l'équilibre H_2O + red $\underset{\rightarrow}{\leftarrow}$ $1/2\ H_{2\,(g)} + OH^-_{(aq)}$ + ox).

Les frontières du *domaine de stabilité thermodinamique* de l'eau sont représentées dans la figure VI.8 par des lignes continuelles. Ce domaine est élargi (par des considérations *cinétiques* dues aux *surtensions* de l'ordre de *0,5V* , exigées par l'*énergie d'activation* des réactions[1]) le *domaine de stabilité cinétique* de l'eau étant délimité, dans la figure VI.8 , par des frontières en pointillés.

Donc *au-dessus* de la *frontière supérieure* l'eau peut être oxydé en dioxygène et au-dessous de la frontière inférieure elle peut être réduite en dihydrogène.

Généralement, dans les diagrammes (E, pH) des métaux[2] les *frontières* (segments de droite) séparant les **domaines de prédominance** des diverses *formes* sous lesquelles un métal donné peut exister en solution, peuvent être:

(1) Spécifiques aux réactions pendant lesquelles se dégagent des gaz.

(2) On utilise également des diagrammes (E, pH) pour des non-métaux susceptibles d'exister en solution sous plusieurs formes (le chlore, par exemple).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a) *horizontales*, correspondant à des échanges d'électrons (équilibres *redox* sans intervention de protons, donc indépendants du pH);
b) *verticales*, correspondant à des *échanges* de **protons** (*équilibres acido-basiques*);
c) *obliques*, correspondant aux *équilibres redox* impliquant **électrons** autant que **protons**; les *pentes* de ces frontières obliques (représentant la relation $E = f\ (pH)$ pour le couple concerné) sont déterminées à l'aide de l'*équation de Nernst*.

Remarque:
Les *demi-réactions redox* ont la forme générale:

$$x\ ox + n H^+_{(aq)} + ze^- \rightarrow y\ red + pH_2O$$

A 298 K et pour des concentrations *ox*, *red* égales, l'équation de Nernst devient:

$$E = E^{0'} - 0{,}06\ \frac{n}{z}\ pH^{(1)};$$

$E^{0'}$ sont les ordonnées à l'origine des segments-frontière.

qui représente un *segment de droite* de *pente - 0,06 z/n* séparent les *domaines de prédominance* de *ox* et de *red*.
Cette expression générale contient les cas particulaires *z=0* (équilibre *acido-basique*, frontière *verticale*) et *n = 0* (équilibre *redox sans* intervention de *protons*, frontière *horizontale*).

Prenons, par exemple, le *diagramme* (**E**, **pH**) *simplifié* du *fer* (fig. VI.9), où les seules espèces envisagées sont *Fe*, $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3 = FeO(OH)$.

En effet , $Fe(OH)_3$ est une désignation convenntionelle représentant les diverses espèces formées par transformation progressive de $Fe^{3+}_{(aq)}$ en solution basique avec pour terme FeO(OH).

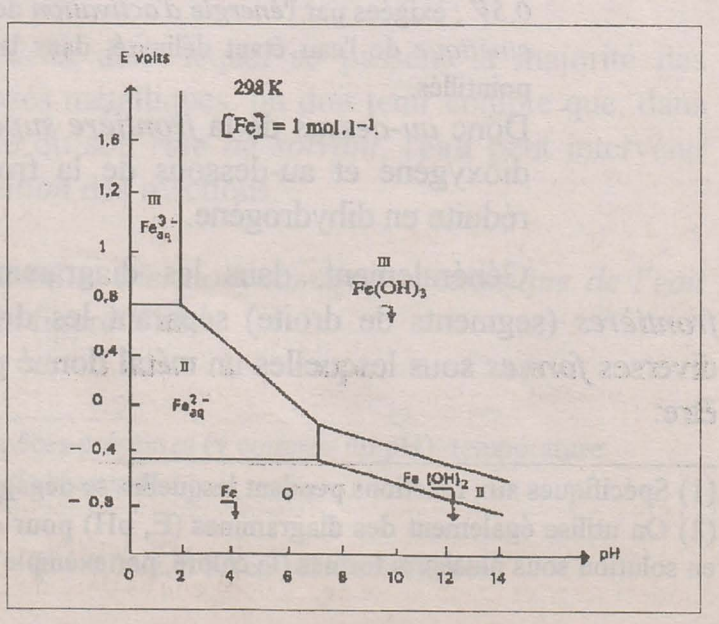


Figure VI.9.
Diagramme (E, pH) simplifié du fer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dans ce diagramme les **pentes** des frontières se justifient qualitativement sans peine:

- pour les couples Fe^{2+}/Fe et Fe^{3+}/Fe: *horizontales* (échanges d'*électrons*, $\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0{,}44V$, $\varepsilon^0_{Fe^{3+}/Fe} = 0{,}77V$);;
- pour les couples $Fe^{3+}/Fe(OH)_3$ et $Fe^{2+}/Fe(OH)_2$: *verticales* (échanges de *protons*);
- pour $Fe^{2+}/Fe(OH)_3$: *oblique* de pente *-0,18V* (*trois protons, un électron*[1];
- pour les couples $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_2/Fe$: *obliques*, de pente *-0,06V* (*deux protons, un électron*).

Les **évolutions possibles** se justifient également facilement (avec les indispensables réserves *cinétiques*):

- possible *attaque du fer* par l'eau à faible pH;
- *oxydation* de $Fe^{2+}_{(aq)}$ en $Fe^{3+}_{(aq)}$ à faible pH, possible par l'air ($E_{O_2/H_2O} = 1{,}23V$) ainsi que par les couples MnO_4^-/Mn^{2+} ($\varepsilon^0 = 1{,}51V$), $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ($\varepsilon^0 = 1{,}33V$) etc.;
- *oxydation* de $Fe^{2+}_{(aq)}$ en $Fe(OH)_3$ au pH plus élevé etc.

Si on considère ces informations dans les termes de la **corrosion** chimique, à la base du *diagramme* (**E, pH**), en *première approximation*, on peut considérer que:

- les conditions de *potentiel redox* et d'*acido-basicité* des domaines de prédominance de $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$ correspondent à une possible *corrosion* du fer;
- les conditions (**E, pH**) du domaine du *Fe* correspond à l'*imunité du fer*;
- les conditions (**E, pH**) des domaines des *hydroxydes* correspondent à une possible *passivation* du fer.

Les informations (concernant l'évolution du comportement électrochimique des composés métalliques) obtenues par les méthodes graphiques présentées ci-dessus ont plutôt un caractère *orientatif*. Des informations plus *exactes* on peut obtenir à l'aide des *diagrammes de force électromotrice* (**diagrammes f.e.m.**)[2]. L'avantage principal de ces diagrammes est que les *valeurs* **f.e.m.** sont données en *volts/électron*; par suite, les *stoechiométries* des réactions *ne doivent pas* être prises en compte et le **sens spontané** d'évolution d'une réaction redox peut être établi simplement à la base de la **somme** des valeurs des potentiels $\varepsilon^0_{ox/red}$ des deux *couples* impliqués[3].

(1) $-0{,}18 = 3/1 \cdot 0{,}06$ (n = 3, z = 1).

(2) Où f.e.m.= E; $\Delta G = -z\mathcal{F}E$; réaction spontanée si donc si $E > 0$.

(3) Les prévisions faites à partir de l'expression $\Delta G < 0$, $\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln Q$, supposent le quotient de la réaction Q connu, donc la conaissance de la stoechiométrie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

La *construction* de ces types de diagrammes respecte quelques régles simples:

- Pour *chaque métal* susceptible d'exister en solution aqueuse sous plusieurs formes (degrés d'oxydation) on construit *un diagramme f.e.m.*, contenant seulement les espèces qui changent le degré d'oxydation (suivant *l'ordre decroissant des degrés d'oxydation*) et les valeurs des *potentiels électrochimiques standard*(1) associées aux *demi-réactions de réduction*(2) respectives.
- Etant donné que certaines de ces demi-réactions impliquent des *protons*, on construit, pour chaque métal, des *diagrammes f.e.m.* correspondant aux *valeurs limite* (ou *de référence*) du **pH**; on a donc, pour un métal donné, des diagrammes f.e.m.: ε_A^0 (à *pH = 0*, $[H^+_{(aq)}] = 1$), ε_B^0 (à *pH = 14*, pOH=0), ε_N^0 (à *pH = 7*); pour des raisons pratiques on utilise aussi des diagrammes ε_F (formelles, concentrations égales à l'*unité* de l'*oxydant* et du *réducteur* du chaque couple *ox / red* et concentrations *arbitraires* des autres espèces présentes, y compris le *pH*).

Remarque:
A partir d'un diagramme f.e.m. pour une valeur donnée du pH, soit ε_A^0 (construite à partir des valeurs ε_A^0 des divers couples ox / red déterminées par voie expérimentale) les diagrammes $\varepsilon_B^0, \varepsilon_N^0$ peuvent être déduits à l'aide de la relation de Nernst (on observant que seules les valeurs ε^0 des couples impliquant l'échange de protons seront modifiées).

Examinons, dans ce qui suit, le cas du *manganèse* (ayant une gamme de degrés d'oxydation très large) et voyons quelles sont les *informations* (concernant son *comportement électrochimique*) qu'on peut obtenir à partir de ses *diagrammes f.e.m.* Ainsi, à *298 K* on a(3) :

$$\varepsilon_A^0: MnO_4^- \xrightarrow{-0,564} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2,26} MnO_2 \xrightarrow{0,95} Mn^{3+} \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,19} Mn^{(3)}$$

$$\varepsilon_N^0: MnO_4^- \xrightarrow{-0,564} MnO_4^{2-} \xrightarrow{1,43} MnO_2 \xrightarrow{-0,73} Mn^{3+} \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,19} Mn$$

$$\varepsilon_B^0: MnO_4^- \xrightarrow{-0,564} MnO_4^{2-} \xrightarrow{0,608} MnO_2 \xrightarrow{-2,41} Mn^{3+} \xrightarrow{1,51} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,19} Mn$$

Remarque:
A l'aide d'un diagramme f.e.m. on peut établir la valeur ε^0 de *n'importe quel couple ox / red* susceptible à se former dans la solution (donc la valeur f.e.m. de la demi-réaction correspondante) en multipliant la valeur ε^0 de chaque couple

(1) Lorsque l'activité (ou, en solutions diluées, la concentration de toutes les espèces impliquées) est égale à l'unité.
(2) Les valeurs ε^0 des couples ox / red respectives.
(3) La flèche indique le sens de la demi-réaction et les valeurs en dessus représentent les potentiels associés aux demi-réactions respectives (par exemple ε_A^0 = 2,26 pour:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$MnO_4^{2-} + 2e^- + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

ox / red intermédiaire par le nombre d'électrons mis en jeu, en additionant les produits et en divisant la somme ainsi obtenue par le nombre total d'électrons changés dans la nouvelle demi-réaction.

Par exemple, le potentiel ε_A^0 d'un éventuel couple Mn^{3+}/Mn, dont la demi-réaction associée (la nouvelle demi-réaction) est $Mn^{3+} + 3e^- \rightarrow Mn$ (3 électrons changés) correspond à une succession théorique des demi-réactions figurées dans le *diagramme f.e.m.*:

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$; $z\varepsilon_A^0 (Mn^{3+}/Mn^{2+}) = 1 \cdot (1,51) = 1,51$

$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn$; $z\varepsilon_A^0 (Mn^{2+}/Mn) = 2 \cdot (-1,19) = -2,38$

Donc, le potentiel ε_A^0 du couple Mn^{3+}/Mn est (1,51 - 2,38)/3,

soit $\varepsilon_A^0 (Mn^{3+}/Mn) = 0,29$ (V/e$^-$).

A partir des valeurs des potentiels ε^0 des couples ox / red (figurées dans un *diagramme f.e.m.* (ou déduites à la manière présentée ci-dessus) on peut faire des prévisions concernant:

- la **stabilité** en solution aqueuse d'une certaine espèce d'un métal donné dans les conditions respectives (température, concentrations).
- le **sens d'évolution** d'une *réaction redox* impliquant *un couple donné ox/red* du métal respectif (le manganèse dans le cas envisagé) et *un autre couple ox / red*, d'un *autre élément* (métallique ou non).

Dans les deux cas, les **prévisions** peuvent être faites dans des *termes* **thermodinamiques** autant que **cinétiques**.

Ainsi:

Du point de vue **thermodinamique** l'*évolution* d'une réaction impliquant deux couples *ox / red* quelconques est *déterminée* par le **signe** de la *force électromotrice* (**f.e.m.** = **E**)(1) de la réaction(2), dont la valeur est la **somme** des potentiels électrochimiques des deux couples impliqués(3). Plus précisement, la réaction évoluera **spontanément** dans le sens correspondant à une valeur **positive** de la **f.e.m.** ($E > 0$).

Des considérents **cinétiques** décident qu'une telle réaction, *thermodynamiquement possible*, aura une *vitesse raisonnable* (donc sera *observable*) si la valeur *positive* de sa **f.e.m. dépasse 0,5V**.

En ce qui concerne la **stabilité**(4) d'une espèce donnée en *solution aqueuse*, l'espèce est **instable** (en absence d'un autre couple ox / red) lorsqu'elle peut *réagir* dans l'*une* des directions suivantes:

(1) Associée à la difference d'énergie libre Gibbs ($\Delta G = -zF\mathbf{E}$).

(2) Dans des conditions (température, concentrations, y compris le pH) données.

(3) Les potentiels associés aux demi-réactions **effectives** (*réduction* et *oxydation*).

(4) Dans certaines conditions (voir (2)), données.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *dismutation* (réaction d'auto-oxydo-réduction);
- *oxydation de l'eau* (en dégageant $\mathbf{O_{2\,(g)}}$);
- *réduction de l'eau* (en dégageant $\mathbf{H_{2\,(g)}}$).

L'évolution de ces tendances théoriques est décidée par la valeur et le signe des f.e.m. associées aux chacunes de ces réactions dans les conditions données.

Par exemple:

Théoriquement, M_n^{2+} peut **dismuter** en solution aqueuse (de pH variable[1]) en Mn^{3+} et Mn, $Mn^{2+} \rightarrow 2Mn^{3+} + Mn$, les deux demi-réactions impliquées, avec leur potentiels, étant:

$$Mn^{2+} + 2e^- \rightarrow Mn \qquad \varepsilon^0(Mn^{2+}/Mn) = -1{,}19V$$

$$Mn^{2+} - e^- \rightarrow Mn^{3-} \qquad \varepsilon^0(Mn^{2+}/Mn^{3+}) = -\varepsilon^0(Mn^{3+}/Mn^{2+})^{(2)} = -1{,}51V$$

La f.e.m. de la réaction, $E = \varepsilon^0(Mn^{2+}/Mn) + \varepsilon^0(Mn^{2+}/Mn^{3+})$; $E = -2{,}70V < 0$, donc Mn^{2+} ne dismute pas en solution aqueuse.

L'évaluation des possibilités de rendre une éspece **instable** en *solution aqueuse* (par l'*oxydation* ou la *réduction de l'eau*) doit tenir compte que les valeurs *** des couples O_2/H_2O et H_2O/H_2 dépendent du pH[3]; ainsi:

O_2/H_2O : $\varepsilon^0(O_2/H_2O) = 1{,}23 - 0{,}06\ pH$; $\varepsilon^0(H_2O/O_2) = -1{,}23 + 0{,}06\ pH$[2]

H_2O/H_2 : $\varepsilon^0\ (H_2O/H_2) = -0{,}06\ pH$

H_2O/O_2 : $\varepsilon_A^0 = -1{,}23$; $\varepsilon_N^0 = -0{,}815$; $\varepsilon_B^0 = -0{,}401$

H_2O/H_2 : $\varepsilon_A^0 = 0$; $\varepsilon_N^0 = -0{,}42$; $\varepsilon_B^0 = 0{,}84$

Un calcul similaire à celui présenté ci-dessus indique que Mn^{2+} ne peut *ni oxyder*, *ni réduire* l'eau, *indifféremment du pH*, donc il est **stable** en solution aqueuse.

De manière similaire on peut *prévoir théoriquement* l'évolution d'une **réaction** entre **deux couples redox** en *solution aqueuse*, par exemple les couples MnO_4^-/Mn^{2+} et Cl_2/Cl^- en solution acide, à 298 K; le couple MnO_4^- ne pouvant jouer que le rôle d'oxydant[4] on a:

$E = \varepsilon_A^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) + \varepsilon^0(Cl^-/Cl_2) = \varepsilon^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - \varepsilon^0(Cl_2/Cl^-)$

$E = 1{,}51 - 1{,}35 = 0{,}16$ V (valeur *positive*, mais *inférieure à 0,5 V)*,

donc l'oxydation de Cl^- en Cl_2 , par MnO_4^-, en solution *acide*, est *thermodynamiquement possible* mais l'obtention d'une *vitesse raisonable* exige des *températures supérieures à 298 K*, ce qui correspond à la réalité.

---

(1) $\varepsilon^0(Mn^{2+}/Mn)$, $\varepsilon^0(Mn^{3+}/Mn)$ ne dépendent pas du pH.

(2) Les valeurs ε^0 données dans les tables (et dans les diagrammes f.e.m.) correspondent aux couples *ox / red.*

(3) Voir le *diagramme* (E, pH) de l'eau.

(4) Le manganèse étant dans son degré d'oxydation *maximale*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les tendances présentées ci-dessus ne surprennent qu'une partie des aspects concernant le comportement chimique des composés des métaux, particulièrement ceux qui justifient un traitement global. Des informations plus spécifiques seront présentées pendant l'étude plus approfondé des blocs métalliques.

VI.3. Quelques catégories de composés chimiques des métaux

Dans ce qui suit nous allons examiner seulement quelques catégories de composés simples des métaux, dans leur tendances les plus générales. Bien entendu que, d'une part, au sein de chaque catégorie présentée, les caractéristiques spécifiques sont plus marquées et, d'autre part, le spectre des composés chimiques des métaux est beaucoup plus large.

VI.3.1. Hydrures des métaux

Dans la chimie de tous les éléments (métaux, non-métaux et semi-métaux) les composés formés avec l'hydrogène, dénommés hydrures, occupent une place très importante. L'intérêt accordé aux hydrures est justifié à la fois par des raisons théoriques (élucidation des problèmes posés par les structures, très diverses, de ces composés et par les types des liaisons mises en jeu) et pratiques (utilisation en synthèses, par exemple).

Les propriétés spécifiques de cette catégorie de composés chimique sont déterminées notamment par les particularités de la structure électronique et du comportement d'hydrogène.

◆ L'élément hydrogène n'appartient à aucun groupe.

◆ Il peut, comme les alcalins, perdre un électron pour donner le *cation* H^+[(1)]; il peut également, comme les halogènes, compléter son niveau de valence par capture d'un électron pour donner l'*anion* **hydrure** H^- (de même structure que le helium); il peut également participer a des liaisons covalentes, à deux ou à plusieurs centres, ces dernières étant électroniquement déficientes.

◆ Sa structure électronique (une seule orbitale atomique, 1s, donc l'absence des couches intérieures) le rend inapte de fonctionner comme donneur ou accepteur π.

(1) H^+, sauf à l'état gazeux, est toujours associé (par exemple H_3O^+, NH_4^+).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ils est *avantageux* de répartir les très nombreuses combinaisons de l'hydrogène en trois catégories, le *critère* de classification étant notamment la *différence d'électronégativité*(1), donc la *nature des liaisons*:

- **hydrures essentiellement ioniques**, formés notamment avec les métaux *alcalins* et *alcalino-terreux* (*électronégativité* d'environ **1**).
- **hydrures essentiellement covalents**, formés notamment avec les *non-métaux* mais également avec certains *semi-métaux* et *métaux* (Be, Al et les métaux situés dans le tableau périodique après les séries de transition, par exemple Ga, Sn, Sb etc., ayant l'*électronégativité* **supérieure à 1,6**).
- **hydrures** formés par des liaisons **essentiellement métalliques**, notamment avec les *métaux de transition* et de *transition profonde* (*électronégativités* comprises dans l'intervalle **1 - 1,6**).

Remarque:
La distinction entre ces catégories, notamment la distinction entre les types ionique-covalent, sauf pour les cas extrêmes(2) est assez arbitraire.

◆ Pour les métaux *1A et 2A*, de faible électronégativité(3) le *transfert électronique* **du métal à l'hydrogène** est **notable** et la *charge partielle* de ce dernier dans la molécule est *voisine* à **-1**. A l'*état solide* on peut donc admettre l'existence de l'*ion hydrure* $\mathbf{H^-}$ associé au cation M^+.

◆ Le *transfert électronique* a tendance à avoir lieu en sens **inverse** pour les combinaisons avec les *non-métaux d'électronégativité élevée*(4); mais il est seulement **partial** et la charge partielle positive portée par l'hydrogène est **assez faible**; la *liaison* est donc **covalente** avec un *caractère* **ionique** *plus ou moins marqué*.

Ceci est lié à la *forte énergie d'ionisation* de l'hydrogène ($1312 kJmol^{-1}$) et surtout au fait que H^+ est un cation de très *petite dimension* (c'est le proton environ 10^5 fois plus petit que les cations usuels) donc *fortement polarisant*. Ce caractère conduit à une *déformation* du nuage électronique de l'entité associée à l'hydrogène, correspondant à la création d'une liaison covalente à caractère ionique partiel.

Les **hydrures ioniques** sont des *solides* à structure type *NaCl* pour les métaux *alcalins* (empilement **ccp** des ions $\mathbf{M^+}$, les ions $\mathbf{H^-}$ occupant complètement les *sites octaédriques*) et une structure correspondant à un empilement **hcp** *légèrement déformé* des ions $\mathbf{M^{2+}}$ pour les hydrures des métaux *alcalino-terreux*.

---

(1) Electronégativité d'hydrogène est 2,2 dans l'echèlle de Pauling.
(2) Les hydrures ioniques des alcalins d'une part et les hydrures covalents des non-métaux fortement électronégatifs d'autre part.
(3) Par exemple Li 0,97; Ca 1,04.
(4) Par exemple: O 3,5; Cl 3,07.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour l'hydrure de lithium r_{Li} = 60 pm (valeur de Pauling); le *rayon* de l'ion H^- est assez mal connu, les valeurs oscilant entre *136 et 208 pm*; quoi qu'il en soit, l'ion H^- a un rayon voisin de celui de F^- ou Cl^-, c'est donc un *anion très* **polarisable**(1).

Les **propriétés** les plus importantes de ces hydrures sont:

Dans chaque groupe la stabilité thermique diminue avec l'augmentation de l'électronégativité du métal. A l'exception du LiH qui fond sans décomposition (à 680 °C), tous les autres se décomposent avant d'atteindre l'état fondu.

◆ L'electrolyse de LiH fondu donne par réduction, à la cathode, du lithium et, à l'anode, par oxydation, le dihydrogène.

Plus généralement les hydrures alcalins (LiH, NaH, KH, RbH, CsH) qui peuvent être *obtenus* par *réaction directe* du métal sur le dihydrogène sont très réactifs. Ils réagissent en particulier à froid sur les solvants protoniques, notamment sur l'eau.

$$H^- + H_2O \rightarrow OH^- + H_{2(g)}\uparrow \quad (2)$$

La réaction ci-dessus peut s'interpréter en supposant que l'ion hydrure est une base ou un réducteur fort(3).
Cette réaction bilan peut, en effet, être scindée en deux demi-réactions(4):

$$\begin{cases} H^- + H^+(0) \rightarrow H_2 \\ H_2O \rightarrow OH^- + H^+(0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} H^- \rightarrow 1/2H_2 + e^-(0) \\ H_2O + e^-(0) \rightarrow OH^- + 1/2H_2 \end{cases}$$

Le potentiel électrochimique du couple H_2/H^- est ε_0 = -2,25V, donc les *hydrures ioniques*(5) sont des **réducteurs très forts**.

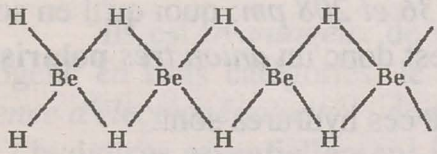
Le type structural **covalent** est représenté, dans le *bloc* **s** par les hydrures du bérylium et du magnésium et, pratiquement, par tous les hydrures des métaux du *bloc* **p**(6). Les unes des structures à l'état solide sont *polymérisées* en chaînes, par exemple $(BeH_2)_n$, $(InH_3)_n$ etc., la cohésion étant assurée notamment par des *ponts à hydrogène*(7).

---

(1) Noter les différences considérables entre les deux ions, H^+ et H^-.
(2) Ne pas oublier l'existence d'un cation associé à H^- s'hydratant dans la solution.
(3) L'association des fonctions réducteur-base ainsi que oxydant - acide est assez fréquente.
(4) H^+ (0) et e^- (0) sont des particules conventionnelles d'échange intervenant dans les couples acide-base de Brönsted ou ox/red.
(5) Et les hydrures complexes également.
(6) Par exemple, $(AlH_3)_n$, polymère blanc, SnH_4 , PbH_4 , SbH_3 , BiH_3.
(7) AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 ne forment pas des liaisons à hydrogène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Par exemple:



Ce type de liaison, par *ponts à hydrogène* sont présentes notamment dans les structures des hydrures du *bore*(1), dits *boranes* (par exemple diborane, B_2H_6, tétraborane (10), B_4H_{10} etc.), qui sont des gaz facilement liquéfiables, contenant deux types de liaisons B-H; les liaisons *bore-hydrogènes terminaux* sont des liaisons classiques à *deux centres* et à *deux électrons* (selon Lewis); les liaisons *bore-hydrogène ponté, BHB*, sont des *liaisons électroniquement déficientes*, dites à *trois centres* et à *deux électrons*.

Un type structural très important est celui des *hydrures* dits **complexes**. Le *prototype* de cette famille est le composé obtenu lorsque l'hydrure de lithium réagit, dans un solvant non protonique (tel l'oxyde de diéthyle, $(C_2H_5)_2O$), sur $AlCl_3$ par exemple:

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{(C_2H_5)_2O} Li(AlH_4) + 3LiCl$$

Le *tétrahydruroaluminate de lithium*, $Li(AlH_4)$ est un *solide ionique* contenant l'anion *tétraèdrique* $(AlH_4)^-$ et le cation Li^+. La famille dont ce composé est le prototype a la formule générale $\mathbf{M^+(XH_4)^-}$, où **M** est un *métal alcalin* et **X** = B, Al, Ga.

On connait également des hydrures tels $Be(BH_4)_2$, $Al(BH_4)_3$ où les liaisons sont prédominant *covalentes*, la sphère intérieure et la sphère extérieure d'un tel hydrure complexe étant liées dans un système unique par des *liaisons à hydrogène ponté*.

Les *hydrures complexes* sont *très réducteurs*, par transfert de l'ion H^- et sont utilisés notamment dans la chimie organique pour la *sélectivité* des réactions qu'ils permettent.

L'hydrogène réagit sur un grand nombre de *métaux de transition*, en conduisant à des composés dénommés également comme *hydrures* (ils ne contenant pas, quand-même des ions hydrure H^-).

(1) Le bore est catalogué usuellement comme non-métal mais nombreuses de ses propriétés sont similaires aux celles des métaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En effet, de nombreaux *métaux de transition* et de *transition profonde* absorbent à chaud l'hydrogène en quantité variable (suivant les conditions de température et de pression). La *solution solide* ainsi obtenue conduit à un *hydrure* susceptible, éventuellement, de se mettre en équilibre avec un excès occlus. Ce processus est souvent réversible(1). Les hydrures obtenus sont des composés à caractère **métallique**, opaques, conducteurs. Leur réseau est souvent *différent* de celui du métal de départ. Ces composés sont en général *stoechiométriques*, par exemple VH, ScH_2 , UH_3 mais certains sont *non-stoechiométriques*, par exemple $PdH_{0,8}$; souvent, les hydrures métalliques non-stoechiométriques ne sont pas *stables* que dans un *domaine de concentration donné* (par exemple $HfH_{1,63}$-$HfH_{1,81}$).

Les charges électriques des constituants de ces hydrures, notamment de l'hydrogène et la nature des liaisons mises en jeu sont encore mal connues. Ces systèmes sont souvent très *complexes*, indiquant la présence de *plusieurs phases*. Leur comportement (notamment dans le cas des hydrures formés par les métaux de transition appartenant aux groupes 4A et 5A, les lanthanoïdes et les actinoïdes(2)) est *intermédiaire* entre ceux des composés interstitiels proprement dits, les hydrures ioniques et les hydrures covalents.

En ce qui concerne l'aptitude des métaux de transition de former des hydrures, elle decroît en période (avec Z) et en groupe (avec n).

Ces composés sont facilement oxydables. Certains sont utilisés comme *modérateurs* dans l'industrie nucléaire ou comme des *éponges à l'hydrogène*(3) (en raison de la fixation réversible du dihydrogène).

Par exemple: $LaNi_5 \overset{H_2}{\underset{\leftarrow}{\rightarrow}} LaNi_5H_{6,7}$;

1 cm^3 de $LaNi_5$ peut ainsi fixer à 25 ^0C et sous 10 bars 1,4 l de dihydrogène (pris à 0 ^0C et sous 1 bar) pour donner 1,3 cm^3 d'hydrure. A poids égal il est ainsi possible de stocker le même volume d'hydrogène sous 2,5 bars que dans un tube sous 150 bars.

VI.3.2 Halogénures des métaux

Les composés des métaux avec les halogènes (**halogénures**) présentent un très grand intérêt de plusieurs points de vue:

- **Tous les métaux** forment des halogénures;

(1) Quelquefois avec un certain retard (hystérèse).
(2) Les métaux de transition les plus électropositifs.
(3) Stockage d'hydrogène.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Parmi les halogénures des métaux existent *tous* les **types structuraux**: halogénures tridimensionnels, bi ou unidimensionnels (structures en feuillet ou en chaîne), moléculaires.

◆ Il en est de même en ce qui concerne les **types de liaison**: les halogénures sont essentiellement ioniques si la différence d'électronégativité entre l'halogène et le métal associé est notable (c'est le cas notamment des halogénures des alcalins et des alcalino-terreux et surtout des fluorures; en revanche les halogénures des semi-métaux sont semi-ioniques (ionocovalents) ou moléculaires.

Ce passage **progressif** d'un type extrême à l'autre peut être envisagé comme conséquence d'une *interaction* entre une entité *polarisante* (cation métallique ou métal dans un degré d'oxydation positif) et une entité *polarisable* (l'halogène)[(1)].

- Parmi les composés d'un métal donné, les halogénures et particulièrement les fluorures ont le caractère ionique le plus marqué et, par suite, les halogénures peuvent représenter un modèle de l'interaction chimique basée sur des liaisons ioniques et des prototypes structuraux à l'état solide[(2)].

Soulignons, dans ce qui suit, quelques tendances générales concernant cette catégorie de composés chimiques des métaux.

La **stabilité** des halogénures formés par un métal donné, $\mathbf{MX_n}$, dépend de la *nature de l'halogène*[(3)] autant que du *degré d'oxydation du métal*[(4)].

Généralement, le degré d'oxydation *maximal* réalisé par les métaux dans leurs halogénures correspond à la *valence* (au numéro) *du groupe*; on a pourtant des *exceptions* dans les deux sens:

- Les métaux du groupe 1B (Cu, Ag, Au) peuvent former des halogénures stables MX_n où $n > 1$ (par exemple $CuCl_2$, $AuCl_3$).
- Certains éléments métalliques ne peuvent pas atteindre un degré d'oxydation équivalent au numéro du groupe ni dans les fluorures (les métaux de transition à partir du groupe 5A, par exemple).

La stabilité du degré d'oxydation *maximal* d'un métal donné dans ses halogénures suit l'ordre *decroissant* : fluorures > chlorures > bromures > iodures[(5)];

(1) Généralement, si l'ion halogénure X^- est associé à un cation faiblement chargé et assez volumineux, la structure est essentiellement ionique (Na^+Cl^-); l'association d'un cation petit et fortement chargé avec X^- favorise, en revanche, la formation des liaisons ionocovalentes, dans un composé moléculaire.

(2) Par exemple NaCl, CsCl, CaF_2 , $CdCl_2$, CdI_2 , AlF_3 (paragraphe VI.1).

(3) Affinité électronique, rayons ioniques (atomiques), polarisabilité.

(4) Lié à l'électropositivité et au pouvoir polarisant.

(5) Aux facteurs déjà présentés ((2), (3)) s'ajoutent les effets stériques (volumes atomiques (ioniques) : F < Cl < Br < I).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ainsi, les halogénures supérieurs du vanadium sont: VF_5 , VCl_4 , VBr_4 (stable à des températures inférieures à 0 °C) et VI_3.

La *stabilité* sensiblement plus *faible* des *iodures* d'un métal donné n'est pas nécessairement liée au degré d'oxydation maximal ou très élevé du métal; elle se manifeste également pour des iodures des métaux dans les degrés d'oxydation III et même II, par le tendance de passer dans un iodure inférieur, par exemple:

$$2CuI_2 \rightarrow 2CuI + I_2$$
$$AuI_3 \rightarrow AuI + I_2$$

Observons toutefois, comme tendance générale, parmi des métaux des types **s, p, d, f** de même *charge* et de *rayon* ionique comparable, la *préférence* des métaux du type **d** pour les halogènes *lourds* (Br, I).

- Dans la catégorie des halogénures (au sein d'un bloc ou même parmi les composés MX_n formés par un métal donné) les **fluorures** présentent des *particularités marquées*, les différenciant des autres halogénures (chlorures, bromures et iodures).

Ainsi, une eventuelle classification des composés simples binaires d'un métal donné selon leurs particularités (type de liaison, type structural) sépare d'une part les fluorures et les oxydes et d'autre part, les chlorures, les bromures, les iodures, les sulfures, les selenures et les telurures.

Cette ressemblance **fluorures - oxydes** est liée à l'électronégativité élevée des deux éléments autant qu'au petit volume des ions F^- et O^{2-} et se traduit par la nature prédominant ionique des composés formés avec les métaux et par la possibilité de ces éléments (F, O) de stabiliser les degrés d'oxydation élevées (ou même maximales) des métaux(1).

Ainsi, pour le même métal, le fluorure peut être ionique, tridimensionnel, pendant que les autres halogénures présentent des structures polymérisées en feuillets ou en chaînes ou même moléculaires(2).

◆ Dans le cas des alcalins, tous les halogénures sont ioniques, à structure tridimensionnelle régulière.

◆ Dans le cas des métaux alcalino-terreux les fluorures sont ioniques mais aux chlorures, bromures et notamment aux iodures interviennent des déformations de la structure tridimensionnelle régulière.

---

(1) Sur ce plan les deux éléments présentent également certaines différences: l'oxygène stabilise les degrés d'oxydation les plus élevés des métaux (VI, VII, VIII, par exemple OsO_4), pendant que les degrés d'oxydation stabilisés par le fluore, bien que élevés pour les métaux concernés, sont valoriquement relativement basses (CuF_3 , AgF_2 etc.).

(2) Par exemple: AlF_3 , structure ionique tridimensionnelle régulière, $AlCl_3$, structure ionique en couches; PbF_4 , prédominant ionique (charge réele sur Pb d'environ +2,5), $PbCl_4$ covalent.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Généralement, une structure ionique régulière peut être maintenue jusqu'aux composés du type MF_3[1].

Ajoutons enfin que certains halogénures changent de structure lors d'un changement d'état physique.

Par exemple, $AlCl_3$ forme, à l'état solide, un réseau en couches, à caractère ionique marqué, où l'aluminium est hexacoordiné. A fusion (T_f = 192 ^{0}C) on obtient des molécules binucléaires Al_2Cl_6 (avec deux des six atomes de chlore comme agents de pontage), molécules observables également en phase gazeuse à basse température. A températures élevées se forment des molécules $AlCl_3$ trigonales planes[2].

En ce qui concerne la **répartition** des halogénures métalliques entre les trois **types structuraux** *limite*: tridimensionnel, donc essentiellement *ionique*; polymérisé en feuillets ou en couches, donc *ionocovalent*; moléculaire, donc *covalent*, on peut faire quelques observations générales:

Dans la catégorie des **halogénures ioniques**, formant des reseaux tridimensionnels où les ions M^{n+} réalisent des nombres de coordination élevés, étant entourés par les ions X^- dans l'*arrangement le plus symétrique* possible sont comprises les halogénures des alcalins, des alcalino-terreux[3] et certains trifluorures.

Dans cette catégorie on retrouve:

◆ Pour le type **MX** trois structures fondamentales du type *wurtzite*, *NaCl* et *CsCl*, déjà décrites (fig. VI.2).

◆ Adoptent le type *wurtzite* (4-4), par exemple les halogénures de cuivre (I), l'iodure d'argent...; pour le type *NaCl* (6-6): les halogénures de Na, K, Rb, CsF, AgF, AgCl, AgBr...; pour le type *CsCl* (8-8): CsCl, CsBr, CsI, TlCl, TlBr.

Parmi les halogénures ioniques MX_2, la structure de *fluorine* (CaF_2, (8-4), fig. VI.3a) est adoptée par CdF_2, HgF_2, PbF_2, $SnCl_2$, $BaCl_2$ (donc par les halogénures contenant des ions métalliques volumineux); la structure de *rutile* (TiO_2, (6-3), fig. VI.3b) est adoptée par les halogénures contenant des ions de petite taille (Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}).

---

(1) Voir (2), pag. 150.

(2) Un phénomène symétrique peut être rencontré chez certains halogénures des non-métaux; par exemple, PCl_5 gazeux est moléculaire (structure bipyramide trigonale) et à l'état solide cristallise sous forme ionique, $(PCl_4^+)(PCl_6^-)$ (structure NaCl).

(3) Les structures étant régulières notamment dans le cas des fluorures.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pour le type ionique MX_3, le type structural ReO_3[1] est présent dans les cas: MoF_3 , TaF_3 , NbF_3 , ScF_3 etc. Un nombre assez grand de trihalogénures des lanthanoïdes et actinoïdes forment des structures dont le prototype est LaF_3 (l'ion La^{3+} est entouré, dans son premier voisinage, par cinq ions F^- situés aux sommets d'une bipyramide trigonale et dans son deuxième voisinage, très proche du premier, par six ions F^- situés aux sommets d'une prysme trigonale).

Le type **covalent**, **moléculaire**, est représenté par les halogénures contenant des métaux aux degrés d'oxydation élevés (généralement supérieurs à III).

On a, par exemple, un nombre réduit de *trihalogénures* formés par des unités dimères M_2X_6 ($AlBr_3$, AlI_3 , $AuCl_3$ etc).

Les halogénures MX_4[2], MX_5 , MX_6 , MX_7 (par exemple $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$ etc) sont moléculaires et, de point de vue structural, la structure interne des molécules est plus importante que l'arrangement des molécules dans le réseau.

Le type **ionocovalent**, avec des **structures polymérisées** en **feuillets** (couches) ou en **chaînes** est représenté notamment par les chlorures, les bromures et les iodures de certains métaux aux degrés d'oxydation II et III et est caractérisé par un arrangement non-symétrique des ions métalliques par les ions halogénure.

Ainsi, le type structural MX_2 polymérisé en *feuillets* du CdI_2 (coordination 6-3, table VI.2, fig. VI.4) est adopté par CaI_2 , PbI_2 , $Mg(Br_2$, $I_2)$, $Fe(Br_2$, $I_2)$; le type $CdCl_2$ est représenté par $FeCl_2$, $CoCl_2$, $MgCl_2$, $Ni(Cl_2$, $I_2)$. Certains halogénures MX_2 présentent des structures polymérisées en chaînes. Par exemple le réseau de $BeCl_2$ est formé de *chaînes* $BeCl_4$ (où les atomes de chlore jouent le rôle de *pontage*); des composés tels $PdCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ adoptent également une structure polymérisée en chaînes, mais cette fois des *chaînes doubles*.

◆ Dans le type MX_3 des structures polymérisées en *feuillets* sont rencontrées à : $CrCl_3$, $InCl_3$, $TlCl_3$, $FeCl_3$, $CrBr_3$ etc.

◆ Des tétrahalogénures MX_4 polymérisés forment seulement certains fluorures, par exemple TiF_4 (formé par des chaînes octaédriques TiF_6, avec deux atomes de fluore en pont).

(1) Table VI.2.

(2) C'est pas le cas des fluorures respectives qui ont une structure polymère.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les **propriétés** des halogénures sont généralement une conséquence de leur structure électronique et spatiale mais, en dépit des différences de structure assez marquées, les propriétés présentent des similitudes notables et, en certains cas, leur variation est assez régulière.

Ainsi, les halogénures *ioniques* présentent généralement des **températures de fusion** et d'**ébullition** plus *élevées* que les halogénures *covalents* (en raison de la force des liaisons assurant la cohésion des structures.

◆ Pour les halogénures *ioniques* d'un *métal donné* les valeurs T_f et T_{ebn} décroissent à partir du fluorure vers l'iodure, pour les halogénures *covalents* la variation étant inverse.

Dans le type *ionique* la variation est déterminée par la variation de l'*énergie réticulaire*, qui décroît avec l'augmentation des *rayons ioniques*; dans le cas des halogénures *covalents* le paramètre décisif est la *polarisabilité des ions* X^- ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) qui détermine des *attractions intermoléculaires* plus fortes.

◆ La variation des températures de fusion et d'ébullition réflète les *changements de structure*; par exemple, dans le cas des halogénures d'aluminium: T_f: $AlF_3 >> AlCl_3 < AlBr_3 < AlI_3$ [1].

◆ A l'exception des fluorures, les valeurs T_f et T_{ebn} des halogénures formés par une *série* d'éléments dans le *même degré d'oxydation* (par exemple SiX_4, GeX_4, SnX_4, PbX_4) sont très voisines.

En ce qui concerne la **couleur** des halogénures métalliques, en dépit de leurs composants incolores (à la limite, des ions M^{n+} et X^-), la majorité des halogénures des *métaux de transition* sont plus ou moins intensement *colorés*, en s'opposant aux halogénures des métaux des types **s** et **p**, *incolores* [2].

La couleur des halogénures des métaux du type **d** est associée aux *transitions électroniques* **d-d** (entre les orbitales **d** séparées énergétiquement sous l'influence de l'environnement) [3] ou aux *transitions au transfert de charge* entre l'anion halogénure (ligand) et le cation métallique (dans son degré d'oxydation le plus élevé, ayant donc une configuration électronique $\mathbf{d^0}$) [4] ou, à l'inverse, transfert de charge M^{n+} ($\mathbf{d^{10}}$) $\rightarrow X^-$ [5].

---

(1) La diminution brusque entre AlF_3 et $AlCl_3$ est associée au passage du type tridimensionnel au type bidimensionnel; l'augmentation faible qui suit est associée à l'augmentation de la polarisabilité des ions X^-, donc à l'augmentation de la cohésion.

(2) Dans certains cas la couleur peut être déterminée par l'existance des *défauts cristallins* (*centres colorés* **F** (de l'allemand *farbe*: couleur)) et de la non-stoechiométrie.

(3) Par exemple $TeCl_3$, $CrCl_3$, $CoCl_2$ etc.

(4) Par exemple MI_4 (M = Ti, Zr, Hf).

(5) Par exemple CuX, AgX, AuX.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Dans tous les cas la couleur correspond au nombre d'onde complémentaire au celui de la radiation électromagnétique absorbée (celle qui provoque la transition). Généralement, les couleurs issues des transitions au transfert de charge sont plus intenses que celles issues par transitions d-d[(1)].

La variation de l'intensité de la couleur doit être donc associée avec l'énergie de la transition électronique la provoquant, par exemple, Cu(I) < Ag(I) < Au(I) et AgF < AgCl < AgBr < AgI[(2)].

◆ En solution, les particules entourant les ions métalliques (donc impliquées dans la séparation énergétique des orbitales d ou dans le transfert de charge) étant différentes (molécules du solvant) la couleur des halogénures peut être différente de celle observée à l'état solide.

La **solubilité** des halogénures métalliques est assez difficilement de traiter globalement, en raison de la complexité des facteurs la déterminant[(3)]. On peut toutefois préciser quelques tenadnces générales concernant la solubilité en eau des halogénures contenant les métaux dans des *degrés d'oxydation peu élevés* (les halogénures des métaux à des états d'oxydation *supérieurs* étant *instables* dans l'eau).

Ainsi, en ce qui concerne la solubilité en eau des halogénures des métaux des types **s** et **p** on observe que:

- à l'éxception de BeF_2, les fluorures sont moins solubles que les autres halogénures;
- la solubilité des fluorures augmente dans les groupes avec **n** et la solubilité des autres halogénures diminue dans le même sens;
- pour un métal donné, la solubilité augmente généralement à partir du fluorure vers l'iodure.

◆ Ces tendances sont liées particulièrement au volume (petit) des ions fluorure (permettant le contact direct des ions métalliques plus volumineux et diminuant ainsi l'énergie réticulaire) et à la diminution plus rapide des enthalpies de solvatation que l'augmentation des tailles ioniques (donc de **n**).

Pour les halogénures des *métaux de transition* la solubilité en eau varie entre des limites très larges et d'une façon plutôt irrégulière. La seule observation générale est que, ussuellement les *iodures* sont les *moins solubles* (possible comme conséquence de la polarisabilité plus marquée des ions I^-)[(4)].

(1) En raison de l'énergie plus élevée des transitions au transfert de charge.

(2) Tendances liées à l'affinité électronique des particules impliquées dans le transfert de charge.

(3) Paragraphe VI.2.2.

(4) Par exemple, halogénures peu solubles en eau: chlorures, bromures et iodures de Ag^+, Cu^+,Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+} et les iodures de Au^{3+}, Hg^{2+}, Pd^{2+}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les halogénures contenant des métaux de transition dans des degrés d'oxydation élevés sont solubles en solvants organiques; généralement, pour un métal donné, la solubilité augmente dans l'ordre $MF_n < MCl_n < MBr_n < MI_n$ et avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal.

Un grand nombre d'halogénures métalliques présentent la propriété d'**hydrolyser** en solution aqueuse (notamment les halogénures MX_n où n ≥3), en suivant plusieurs *étapes*: premièrement, la formation de certains *aquacomplexes* et ensuite (quelquefois par l'intermediate de certains polymères contenant des ions OH^- pontés), la formation d'*oxydes hydratés*, d'*oxocomplexes* ou *hydrocomplexes*.

Par exemple:

$$TiCl_4 + 2H_2O \rightarrow TiCl_4(H_2O)_2 \xrightarrow[-4HCl]{+4H_2O} Ti(OH)_4(H_2O)_2 \rightarrow TiO_2 \cdot nH_2O$$

$$ZrCl_4 + 9H_2O \rightarrow ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 2HCl$$

$$SnCl_4 + 2H_2O \rightarrow [SnCl_4(OH_2)_2] \rightarrow \ldots \rightarrow H_2[Sn(OH)_6]$$

Une propriété très importante des halogénures métalliques, notamment de ceux formés par les métaux de transition est la possibilité de former des **combinaisons complexes**, classés en trois *catégories* très larges:

- *Halogénocomplexes*, dont la formation est basée sur la capacité des halogénures de lier un *excès* d'ions halogénure, par exemple: $[BeF_4]^{2-}$; $[MX_4]^-$, X = Cl,Br, M = Al,Ga; $[AlF_6]^{3-}$; $[SnX_6]^{2-}$ $[PdX_4]^{2-}$, $[PtX_4]^{2-}$, X = Cl, Br, I.
$[MX_6]^{3-}$, $[MX_6]^{2-}$, M = Pd, Pt.
- *Cristallohydrates* dans lesquels l'ion métallique est présent sous la forme d'un aquacation complexe, par exemple $CaCl_2 \cdot nH_2O$ (n = 6, 4, 2, 1), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (correspondant aux structures $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, $[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2H_2O$ ou $[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$) etc.
- Complexes dont la formation est basée sur la propriété de certains halogénures d'agir comme *acides de Lewis* sur des systèmes donneurs d'électrons (*bases de Lewis*), par exemple $AlX_3 \leftarrow NH_3$, $AlX_3 \leftarrow PCl_3$, $AlX_3 \leftarrow POCl_3$ (X = Cl, Br).

En ce qui concerne les **méthodes d'obtention** des halogénures métalliques, la réaction directe $M + X_2$ est la plus utilisée, avec l'observation que dans le cas des métaux de transition elle exige des précautions spéciales (les degrés d'oxydation d'un métal donné n'est pas nécessairement le même pour tous ses halogénures obtenus par réaction directe[1]); les halogénures inférieurs peuvent être obtenus par la décomposition thermique des halogénures supérieurs.

(1) Généralement, le fluorure correspond au degré d'oxydation le plus élevé et l'iodure au degré d'oxydation le plus bas d'un métal donné.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VI.3.3. Oxydes et hydroxydes des métaux

Tous les métaux forment des **oxydes**, pour la plupart[1] par *réaction directe*, aux températures dépendant de la nature du métal.

Généralement, le **degré d'oxydation** maximal présenté par les métaux dans leurs oxydes correspond au numéro du groupe (à l'exception des métaux 1B[2] et de certains lanthanoïdes, si on suppose les lanthanoïdes appartenant au groupe 3A[3]). Les métaux des blocs s et p (métaux représentatifs) forment (à l'exception de quelques-uns, posttransitinaux[4]) une seule espèce oxydique, pendant que dans le cas de métaux de transition, la multiplicité de leurs degrés d'oxydation permet la formation de plusieurs oxydes du même métal[5].

La nature des oxydes métalliques est largement sous l'influence des *particularités* de la structure électronique de l'**oxygène**[6].

La tendance de l'oxygène à compléter son **octet** peut être accomplie par plusieurs voies:

- capture de deux électrons avec formation de l'ion O^{2-}
- formation de deux liaisons covalentes simples (σ), -O-
- formation d'une liaison double (σ, π) O=
- formation de l'ion hydroxyle OH^-.

L'oxygène peut également former plusieurs liaisons covalentes (simples, doubles, du type donneur-accepteur) et plusieurs espèces ioniques O_2^{2-} (peroxyde), O_2^- (hyperoxyde), O_2^+, [7] donc on peut avoir des **oxydes** des **peroxydes**[8] et des **hyperoxydes**[9] **métalliques**[10].

En ce qui concerne les **oxydes** (les plus frequents), on doit souligner que la formation de l'ion O^{2-} est assez fortement *endothermique*:

$$1/2O_{2\,(g)} \rightarrow O_{(g)} \qquad \Delta H = 59,2 kcal \text{ mol}^{-1}$$

$$O_{(g)} + 2e^- \rightarrow O^{2-}_{(g)} \qquad \Delta H = 157 kcal \text{ mol}^{-1},$$

(1) A l'exception de certains métaux nobles, qui ne peuvent pas former des oxydes par réaction directe.

(2) CuO, AgO, $NaAuO_2 \cdot H_2O$, oxydes contenant Cu (II), Ag (II), Au (III) (oxyde mixte).

(3) En raison de leur aptitude de former presque exclusivement des ions M^{3+}.

(4) Tl_2O, Tl_2O_3; SnO, SnO_2; PbO, PbO_2; Bi_2O_3 , Bi_2O_5 .

(5) Par exemple: VO, V_2O_3, VO_2, V_2O_5 .

(6) [He] $2s^2 2p^4$.

(7) Présent (comme cation), par exemple dans $O_2[PtF_6]$.

(8) Par exemple Na_2O_2 , CuO_2 .

(9) Par exemple NaO_2 .

(10) Dans le cas de certains non-métaux on connait également des *suboxydes*, par exemple C_3O_2; certains métaux forment également des *ozonides*, MO_3 (M = alcalin, M^+, O_3^-), par exemple.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

et, par suite, les *énergies réticulaires* des oxydes formés doivent être assez *élevées*.

La capacité de l'oxygène de stabiliser les *degrés d'oxydation élevés* des métaux (notamment des métaux de transition[1]), dans leurs oxydes est associée à la formation des *liaisons multiples fortes* (y compris par liaisons de type *donneur-accepteur*) les oxydes ainsi résultés ayant un caractère *covalent* marqué.

En ce qui concerne la **classification** des oxydes, deux classifications sont possibles, l'une fondée sur les **caractéristiques structurales**, l'autre sur leur **réactivité acido-basique**.

La classification **structurale** répartit les oxydes métalliques en trois catégories: oxydes ioniques, oxydes covalents simples (moléculaires) et oxydes polymérisés.

L'oxygène (très électronégatif[2]) donne avec les *métaux de faible électronégativité* des oxydes à caractère **ionique** marqué, pourant être considérés, à la limite, comme des **composés ioniques**, contenant l'*ion oxyde* $\mathbf{O^{2-}}$ associé à un ou plusieurs *cations métalliques*.
C'est le cas notamment des oxydes des métaux *représentatifs* (des blocs **s** et **p**) mais également des oxydes *inférieurs* des métaux de *transition* et des oxydes M_2O_3 des *lanthanoïdes* aux structures **tridimensionnelles**.

Le type **covalent**, **moléculaire**, est représenté par les oxydes contenant des métaux de transition dans leurs degrés d'oxydation les plus élevés (par exemple OsO_4 , Mn_2O_7 , CrO_3 etc).

Le type intermédiaire, des oxydes aux **structures polymérisées**, donc **ionocovalents** est, en fait, le plus large, compte tenu que la distorsion des structures de certains oxydes supposés ioniques (notamment des métaux de transition) peut être associée à un environnement non-symétrique des ions métalliques et par suite, à une structure **bidimensionnelle** ou même **unidimensionnelle**. Par exemple ZnO, Cu_2O, Ag_2O ont des structures qui peuvent être décrites plus exactement comme polymères.

En ce qui concerne les **types de réseaux**, les plus représentatifs sont:
- pour le type $\mathbf{M_2O}$:
  - *antifluorine* (Li_2O, coordinance 4-8, table VI.2), dans le cas des oxydes alcalins (à l'exception de Cs_2O[3]).

(1) Par exemple OsO_4 , Mn_2O_7 , CrO_3 etc.
(2) *3,5* (échelle d'Allred - Rochow), *3,44* (échelle de Pauling), *3,17* (échelle de Mulliken).
(3) Cs_2O présente une structure en feuillets *anti-*CdI_2 (table VI.2, fig. VI.4).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *cuprite* (Cu_2O, coordinance 2-4), dans le cas de Cu_2O, Ag_2O.

- pour le type **MO**:
  - *NaCl* (6-6)[1] dans le cas des oxydes des alcalino-terreux (à l'exception de BeO), CdO, (V, Ti, Fe, Co, Ni, Mn)O
  - *ZnS blende* (4-4)[2] dans le cas de BeO.
  - *ZnS wurtzite* (4-4)[2] dans ZnO.

  Les oxydes CuO, PdO, PtO présentent des structures 4-4 distorsionées, SnO et PbO des structures en feuillets et HgO une structure en chaînes non-linéaires (en zig-zag).

- pour le type $\mathbf{M_2O_3}$:
  - le réseau de *corindon* α-Al_2O_3[3] (6-4) dans Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 , $\alpha-Ga_2O_3$ etc.
  - un réseau "**A**" Ln_2O_3 (coordinance *7* de l'atome métallique) ou "**C**" Ln_2O_3 (coordinance *6* de l'atome métallique) adoptés par nombreux oxydes des lanthanoïdes et actinoïdes.

- pour le type $\mathbf{MO_2}$:
  - le réseau de rutile (TiO_2 , 3-6[4])
  - le réseau de fluorine (CaF_2 , 3-6[4])

  MoO_2 , WO_2 , VO_2 présentent un réseau du type rutile modifié.

- pour le type $\mathbf{MO_3}$:
  - le réseau de ReO_3 (table VI.2) modifié (WO_3 , MoO_3).

On doit observer que le phénomène de **non-stoechiométrie**[5] est très présent dans le cas des oxydes métalliques.

Par exemple, les oxydes FeO, NiO, CuO, Bi_2O_3 ont un *excès d'oxygène*, pendant que Fe_2O_3 , TiO_2 , SnO, MoO_3 ont un *excès d'atomes métalliques*, dans les deux cas la non-stoechiométrie déterminant la *conductibilité* électrique des oxydes concernés par *porteurs de charge positifs* (trous) ou *négatifs* (électrons des atomes métalliques en excès).

Les **propriétés physiques** des oxydes métalliques sont largement sous l'influence de leurs structures. Par exemple, les oxydes ioniques sont difficilement fusibles (T_f > 2000 ^{0}C pour MgO, CaO) pendant que, pour les oxydes covalents, moléculaires, les valeurs T_f sont très basses (25 ^{0}C - RuO_4; 41 ^{0}C - OsO_4; $Mn_2O_7^-$ liquide en conditions normales).

(1) Table VI.2, fig. VI.2a.
(2) Table VI.2, fig. VI.2c,d.
(3) Table VI.2.
(4) Table VI.2, figure VI.3.
(5) Paragraphe VI.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On doit observer que les métaux formant des oxydes ioniques M_2O, MO et M_2O_3 forment également des **hydroxydes ioniques M(OH), $M(OH)_2$, $M(OH)_3$**.

- **M(OH)** : formés par les alcalins, ont une structure tridimensionnelle (à l'exception de Li(OH), dont la structure est en feuillets).
- **$M(OH)_2$** : formés par les alcalino-terreux, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}.
- **$M(OH)_3$** : formés par les lanthanoïdes.

La **classification** des oxydes à partir de leur **réactivité acido-basique** considère, généralement, que:

◆ Les *métaux peu électronégatifs* (notamment les alcalins, les alcalino-terreux et les lanthanoïdes) donnent des **oxydes basiques**.

◆ Les *non-métaux fortement électronégatifs* donnent des **oxydes acides**.

◆ Quelques *éléments essentiellement semi-métalliques* donnent des **oxydes** dits **amphotères**, se comportant, *selon les circonstances*, comme des oxydes *basiques* ou comme des oxydes *acides*.

◆ Enfin, quelques oxydes, *n'ayant pas* de réactivité acido-basique, sont catalogués comme **oxydes indifférents** ou **neutres**.

Il découle de cette classification que le **caractère basique** *augmente de droite à gauche* et *de haut en bas* dans le tableau périodique, le **caractère acide** *diminuant* de façon *identique*.

Caractère covalent augmente →

acidité croissante

		non-métaux
	oxydes et hydroxydes amphotères ou faiblement acides	oxydes covalents moléculaires ou macromoléculaires acides
oxydes ioniques basiques hydroxydes M^+OH^-	ou faiblement basiques semi-ioniques ou covalents	hydroxydes MO^-H^+
métaux		

← Caractère ionique augmente

basicité croissante

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarque:
L'*acido-basicité* dont il est question est celle correspondant à la définition de Brönsted, testée par la réaction des oxydes sur l'eau. Une version plus générale de cette classification ancienne a été donnée à propos des definitions des acides et des bases des Flood et Lewis (paragraphe VI.2.3).

Les **oxydes basiques**, dissous dans l'*eau augmentent* la concentration des ions *hydroxyde* **OH^-** (d'où leur nom). Par exemple,

$$Li_2O_{(s)} + H_2O \rightarrow 2Li^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$$

$$La_2O_{3\,(s)} + 3H_2O \rightarrow La^{3+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq}$$

En fait, cette réaction est celle de l'ion oxyde O^{2-} sur l'eau. On peut l'interpréter comme le nivellement d'une base très forte avec production de son acide conjugué hyperfaible OH^-.
La réaction $O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-$, peut, en effet, se scinder en:

$O^{2-} + H^+(0) \rightarrow OH^-$ (couple OH^-/O^{2-});

$H_2O \rightarrow OH^- + H^+(0)$ (couple H_2O/OH^-).

Pour les *oxydes insolubles dans l'eau*[1], par exemple NiO, la dissolution *en milieu acide* permet de les caractériser comme **basiques**.

$$NiO_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + H_2O$$

La *réaction sur l'eau* des **oxydes acides** conduit à une *augmentation* de la concentration des ions $\mathbf{H^+_{(aq)}}$ ou $\mathbf{H_3O^+}$. Par exemple:

$$CrO_{3\,(s)} + H_2O \rightarrow CrO^-_{4\,(aq)} + 2H^+_{(aq}$$

$M_2O_{7\,(s)} + H_2O \rightarrow MnO^-_{4\,(aq)} + 2H^+_{(aq)}$; M = Mn[2], Tc, Re.

Pour un *oxyde insoluble dans l'eau*, la dissolution en *milieu basique* permet de le considérer comme **oxyde acide**, par exemple:

$MO_{3\,(s)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow MO^{2+}_{4\,(aq)} + H_2O$; M = Mo, W

$M_2O_5 + 6KOH_{(f)}$ [3] $\rightarrow 2K_3MO_4 + 3H_2O$; M = Nb, Ta

Les **oxydes amphotères** (par exemple ZnO, Al_2O_3, BeO, ZrO_2, HfO_2, VO_2) peuvent être dissolus en milieu *acide* ou en milieu *basique*, selon les

(1) Sont solubles dans l'eau seulement les oxydes dont l'enthalpie de formation, ΔH_f^0 est supérieure (en valeur absolue) à $(\Delta H_f^0)_{H_2O}$ = -56 kcal mol^{-1}; par exemple: ΔH_f^0 Na_2O :-90; CaO : -144 kcal mol^{-1}.
(2) Mn_2O_7 est liquide en conditions normales.
(3) Réaction à l'état fondu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

conditions expérimentales[1], les équilibres amphotères pouvant être représentés sous la forme:

$$MOH \rightleftarrows M^+ + OH^-$$

$$MOH \rightleftarrows MO^- + H^+$$

Par exemple:

$$ZnO_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Zn^{2+}_{(aq)} + H_2O$$

$$ZnO_{(s)} + 2OH^-_{(aq)} + H_2O \rightarrow [Zn(OH_4)]^{2-}_{(aq)}$$

(anions tétrahydroxozincates)

On doit observer que, pour un *métal donné,* le **caractère acido-basique** de ses oxydes dépend du *degré d'oxydation* du métal.

Ainsi:

VO	V_2O_3	VO_2	V_2O_5
basique	faiblement basique	amphotère	acide

En ce qui concerne les **méthodes d'obtention** des oxydes métalliques, les plus ussuelles sont:

- La **réaction directe**, M + O_2, qui se produit (presque pour tous les métaux, à l'exception de quelques métaux nobles) à des températures très différentes (à partir de la température ambiante pour les alcalins, jusqu'aux températures très élevées pour certains métaux de transition), la réaction étant favorisée par l'état finement divisé du métal.

  Par exemple:

  - dans le cas des alcalins, par la réaction directe on obtient l'oxyde M_2O seulement dans le cas du lithium, le sodium forme le peroxyde Na_2O_2 et les alcalins les plus lourds forment des hyperoxydes, MO_2.
  - dans le cas des alcalino-terreux la réaction $M + O_2 \rightarrow MO_2$ est générale.
  - certains oxydes des métaux de transition peuvent être obtenus également par réaction directe: MO_2 (M = Ti, Zr, Hf); M_2O_5 (M = V, Nb, Ta); Cr_2O_3; OsO_4; ZnO; CdO; M_2O_7 (M = Re, Tc).

- L'action des **acides concentrés** sur les **oxysels** correspondants est utilisée pour l'obtention des *oxydes supérieurs;* par exemple:

$$K_2CrO_4 + H_2SO_4 \rightarrow CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$2KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

- la **réduction des oxydes supérieurs** pour l'obtention des *oxydes inférieurs*, par exemple:

(1) Le pH de la solution.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$M_2O_5 \xrightarrow{red} MO_2$; M = V, Nb, Ta.

- La **dissociation thermique des oxydes supérieurs**. Par exemple:

$$Mn_2O_7 \xrightarrow{100\ ^0C} MnO_2 \xrightarrow{500\ ^0C} Mn_2O_3 \xrightarrow{900-1000\ ^0C} Mn_3O_4 \xrightarrow{1170\ ^0C} MnO$$

$$PbO_2 \xrightarrow{344\ ^0C} Pb_3O_4 \xrightarrow{590\ ^0C} PbO$$

$$CuO \xrightarrow{1200\ ^0C} Cu_2O$$

- la **décomposition thermique des hydroxydes, carbonates et des nitrates**. Par exemple:

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{-2H_2O} 2AlO(OH) \xrightarrow{-H_2O} Al_2O_3$$

$MCO_3 \xrightarrow{T} MO + CO_2$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, métaux de transition)

$2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$

La catégorie globale des **oxydes métalliques** contient également les **peroxydes**, les **hyperoxydes** et les **oxydes mixtes**.

Les **peroxydes** peuvent être *ioniques* (M_2O_2 et MO_2 où M est alcalin ou alcalino-terreux lourd), *covalents* (MO_2 où M = Cu, Zn, Cd, Hg) et *complexes* (formés notamment par des métaux de transition tels Cr, Ti, V).

Les **hyperoxydes** sont formés par les alcalins, $\mathbf{MO_2}$ (à l'exception du lithium) et par les alcalino-terreux lourds.

Les **oxydes mixtes**, présentent plusieurs structures:
- du type *spinelle* ($MgAl_2O_4$), $\mathbf{AB_2O_4}$;
- du type *perovskite* ($CaTiO_3$), $\mathbf{ABO_3}$;
- du type *ilménite* ($FeTiO_3$), $\mathbf{ABO_3}$.

Les structures de ces oxydes et leurs représentants les plus fréquents ont été présenté dans le paragraphe VI.1.

*

Bien entendu que la gamme des composés chimiques des métaux est beaucoup plus vaste. D'autres catégories seront présentées pendant l'étude des blocs et groupes de métaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII. LES METAUX DU BLOC S

Les métaux ayant l'électron distinctif dans une sous-couche **s** occupent entièrement les groupes 1A (métaux alcalins[1]) et 2A (métaux alcalino-terreux). Ces métaux forment donc deux groupes homogénes, assez comparables dans leur grandes lignes et qui illustrent bien les analogies ainsi que les évolutions prévues par la classification périodique.

VII.1. Les métaux du groupe 1A

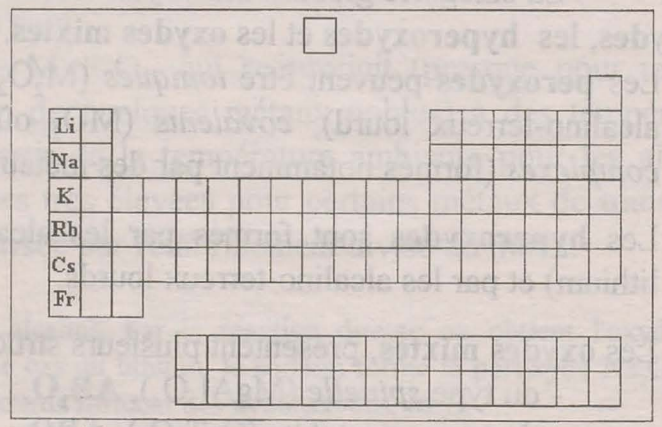


Figure VII.1.

VII.1.1. Propriétés des éléments

Les deux alcalins les plus *abondants* dans la crôute terrestre sont *le sodium* et *le potassium* avec respectivement 2,4% en masse (dont plus de 1% dans l'eau de mer) et 2,1%, soit *les sixième* et *huitième* rangs. Quelques données numériques concernant les alcalins sont mentionnées dans le tableau VII.1.

(1) Du mot arabe signifiant soude. Les alcalis caustiques étaient les hydroxydes des métaux alcalins et l'alcali volatil, l'ammoniaque (mot basc affam au XVIIe siècle).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau VII.1.

Symbole	Z	Structure électronique (état fondamental)	A_r	I (kJ · mol^{-1})				Electronégativité AR / P	r_i	r_m
				M	M^+	M^+	M^{2+}			
Li	3	[He] $2s^1$	6,94	520,3		7,298		0,97 / 0,98	90	152
Na	11	[Ne] $3s^1$	22,989	495,8		4,562		1,01 / 0,93	116	186
K	19	[Ar] $4s^1$	39,098	419		3,051		0,91 / 0,82	152	227
Rb	37	[Kr] $5s^1$	85,486	403		2,632		0,89 / 0,82	166	248
Cs	55	[Xe] $6s^1$	132,900	376		2,230		0,86 / 0,79	181	265
Fr	87	[Rn] $7s^1$	(223)	-		-		-	-	

- A_r : masse atomique relative;
- Electronégativité AR / P : dans l'échelle d'Allred et Rochow / dans l'échelle de Pauling;
- r_i : rayons ioniques (valeurs Shannon et Prewitt pour la coordinance 6) en picomètres;
- r_m : rayons métalliques
- I : énergies d'ionisation.

Remarques:

◆ Les évolutions de ces valeurs numériques sont dans l'ensemble conformes aux remarques générales faites (notamment dans le chapitre III).

Du lithium à caesium:

▪ augmentation des *rayons ioniques* et *métalliques*;

▪ diminution des *énergies d'ionisation* et des *électronégativités*; ces deux dernières séries de valeurs sont, dans l'ensemble, *faibles*, en accord avec *le fort* **caractère métallique** des alcalins.

◆ **La structure électronique** est du type [*gaz noble*] ns^1. Eu égard aux valeurs élevées des énergies de seconde ionisation les alcalins peuvent former facilement et sauf exceptions rares[(1)], des ions $\mathbf{M^+}$. Leur chimie est donc essentiellement **ionique**.

▪ Toutefois, *la vapeur* des alcalins, formée essentiellement d'atomes **M** contient environ 1% *de molécules covalentes* $\mathbf{M_2}$[(2)] à la température d'ébullition du métal.

---

(1) Des ions M^- ont été également obtenus pour tous les alcalins sauf Li, le processus $M_{(g)} + e^- \rightarrow M^-_{(g)}$ étant thermodynamiquement favorable, mais les ions M^- sont thermodynamiquement et cinétiquement instables et peuvent être stabilisés seulement par des ligands spéciaux (cryptands) qui entourent M^-, empêchant l'attaque du O_2.

(2) Energies de liaison (kJ/mol) : 436 (H_2), 173 (Li_2), 73 (Na_2); $E_{Li_2} > E_{Na_2}$ en raison d'un plus bon recouvrement des orbitales 2s.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪*Les atomes* des alcalins sont *les plus larges* dans la période correspondante; les ions positifs $\mathbf{M^+}$ sont plus petits que les atomes **M** correspondants(1) mais, toutefois, très *volumineux*.

Les métaux dits des monnaies (Cu, Ag, Au) possèdent, comme les alcalins, un seul électron dans leur couche de valence, mais la présence des dix électrons (n-1)d, ayant un faible effet d'écran élève l'énergie d'ionisation (745 kJ/mol pour le cuivre) et Cu, Ag, Au sont des métaux nobles. En revanche, les cations thallium Tl^+ et ammonium NH_4^+, dont les rayons sont voisins de ceux du potassium et rubidium peuvent, en certaines circonstances, être rapprochés des alcalins.

◆ En raison de leur énergie d'ionisation peu élevée ces éléments peuvent **émettre** facilement **d'électrons** lorsqu'ils sont irradiés avec d'énergie convenable (effet **photo-électrique**)(2); les électron des alcalins peuvent être également **excités** avec des énergies assez *faibles* (dans une *flamme*, par exemple); les énergies d'excitation étant peu élevées, la radiation émise au retour à l'état fondamental apartient au spectre *visible* (présente une *couleur spécifique*; par exemple, pour le sodium on a une raie jaune à 598 nm(3) (doublet D). **Les couleurs de flamme** des alcalins peuvent servir à leur identification ou à leur dosage, par photométrie d'emission ou par spectroscopie d'absorption atomique(4).

◆ Comme c'est souvent le cas pour le *premier* élément d'un groupe, **le lithium** a des propriétés légèrement *différentes* de l'ensemble plus homogène formé par les autres alcalins; il possède en revanche quelques analogies (*diagonales*) avec le magnésium, les rayons des deux ions étant voisins.

◆ **Le francium** est *radioactif*.
Sur le plan nucléaire également, rappelons l'usage potentiel de ${}^{3}_{6}Li$ pour préparer le tritium utilisable dans les réactions de fusion thermonucléaire(5).
Le lithium a deux isotopes stables, ^{6}Li (7,3%) et ^{7}Li, le sodium un seul, ^{23}Na.

(1) En raison de l'augmentation de Z_{eff}.
(2) Par suite, le caesium et le potassium sont utilisés dans les cellules photo-électriques.
(3) Transition de [He] $2s^2\ 2p^6\ 3p^1$ à [He] $2s^2\ 2p^6\ 3s^1$, état fondamental, soit $^2P \rightarrow {}^2S$.
(4) Ou, plus prosaïquement, à la confection de feux d'artifice.
(5) ${}^{6}_{3}Li + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{4}_{2}He$; ${}^{3}_{1}H + {}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + 17,6\ MeV$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.1.2. Propriétés des corps purs. Minerais. Préparation.

Les constantes physiques des alcalins *corps purs*(1) sont présentées dans le tableau VII.2.

Symbole	m_v	T_f	$\Delta_{fus}H^0$	T_{ebn}	ε^0
Li	0,534	180,5	2,93	1347,0	-3,03
Na	0,968	97,8	2,64	882,9	-2,713
K	0,856	63,6	2,4	760	-2,925
Rb	1,532	39,0	2,2	688	-2,93
Cs	1,88	28,4	2,1	705	-2,92

m_v : masse volumique, en grammes par centimètre cube, à 20 ^{0}C.
T_f : température de fusion en degrés Celsius.
$\Delta_{fus}H^0$: enthalpie molaire standard de fusion, en kJ/mole.
T_{ebn} : température d'ébullition normale en degrés Celsius.
ε^0 : potentiel d'électrode standard, à 298 K, en volts, pour $M^+_{(aq)}/M_{(s)}$.

Remarques:

- les métaux de *couleur* blanc argenté (sauf le caesium jaune doré) cristallisent avec une structure *cubique centrée*.
- la *liaison métallique* est assurée par l'unique électron *s* de la couche de valence,ces électrons remplissent *à moitié*, à 0 K, la *bande de valence*(2).
- Ceci peut être rapproché aux valeurs très *faibles* de certaines *constantes physiques*: masse volumique, dureté, température de fusion et d'ébullition, enthalpies de fusion.
- *L'alliage* Na-K à 77,2% de potassium fond à -12,3 ^{0}C; un *alliage ternaire* Na-K-Cs fond à -78 ^{0}C.

La distribution de ces métaux (ainsi que Ag, Au, ...) dans le mercure est facile et donne des alliages métalliques souvent liquides à la température ordinaire, nommés *amalgames*.

La *similitude structurale* des alcalins est en bon accord dans l'ensemble avec une **évolution** regulière des paramètres physiques: du lithium au caesium augmentation de la masse volumique, diminution de *l'énergie de cohésion* (températures de fusion, d'ébullition et enthalpies de fusion).

La diminution régulière de la *température de fusion* (dans le groupe) est la consequence de *trois facteurs*:

(1) Il est important de ne pas confondre *élément* et *corps pur simple*, souvent désignés par le même mot (annexe I).
(2) Paragraphe I.2.5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *la répulssion* entre les électrons des atoms *adjacents* augmente dans le groupe (en raison d'augmentation du *nombre total d'électrons* par atome);
- *la taille* des atomes diminue dans le groupe, donc les électrons de valence sont de plus en plus éloignés des noyaux et la force *cohésive* devient de plus en plus faible;
- *la régularité* de la diminution de T_f est due à l'augmentation *régulière* des tailles et au fait que les atomes ont la *même structure électronique*.

En revanche, pour **les potentiels d'oxydo-réduction** il y a une anomalie apparente. Les potentiels redox *diminuent* en effet du sodium au caesium, maiss celui du *lithium* est *inférieur* à tous les autres (cf. tableau VII.2). C'est donc *le lithium* qui est *le plus réducteur* des alcalins. Ceci peut s'expliquer par la forte *enthalpie d'hydratation* du cation Li^+ (519 kJ/mole contre 109 pour Na^+), le plus petit des cations après H^+.

En ce qui concerne **les minerais** contenant des alcalins, le sodium et le potassium se trouvent dans des gisements de Na_2CO_3 (trona), KNO_3 (salpêtre), $NaNO_3$ (nitrate de Chili), $Na_2[B_4O_5(OH)_4]8H_2O$ (borax) etc. Le sodium existe dans l'eau de mer sous forme de cations $Na^+_{(aq)}$ accompagné essentiellement de $Cl^-_{(aq)}$. Des sels de sodium et de potassium se trouvent également dans les résidus d'évaporation de mers ancienness sous forme de NaCl (sel gemme), KCl (sylvine), KCl-NaCl (sylvinite), $KMgCl_36H_2O$ (carnallite) etc.

La préparation du *lithium* et du *sodium* s'effectue, en raison de leur pouvoir réducteur, par **électrolyse**(1) d'un mélange fondu vers 450 °C de LiCl et KCl pour le lithium et pour le sodium d'un mélange fondu vers 580 °C de NaCl et $CaCl_2$.

Le potassium, le rubidium et le caesium, volatils (cf. tableau VII.2) s'obtiennent par action du sodium ou du calcium sur leurs chlorures fondus, sous pression faible.

Il est également possible, pour des faibles quantités, de dissocier thermiquement les azotures:

$$2MN_3 \rightarrow 2M + 3N_2$$

(1) Méthode ayant permis la découverte du sodium et du potassium par Davy en 1807.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.1.3. Propriétés chimiques. Composés

Les alcalins ont une **grande réactivité chimique** qui *augmente* en règle générale avec *le nombre atomique*. Les quelques *exceptions* concernent surtout *le lithium*.

➢ Les alcalins réagissent sur **l'air** et sur **l'eau** d'où la nécessité de les conserver, notamment les plus réactifs, en atmosphère inerte (argon)(1).

➢ **L'oxydation par l'air** ternit lentement le lithium, plus rapidement le sodium et le potassium; le rubidium et le caesium s'enflamment spontanément.

Le lithium donne par combustion dans *l'air*, essentiellement, *l'oxyde* $\mathbf{Li_2O}$, contenant l'ion *oxyde* $\mathbf{O^{2-}}$; *le sodium* donne essentiellement *le peroxyde* $\mathbf{Na_2O_2}$ (ion *peroxyde* $\mathbf{O_2^{2-}}$), *le potassium, le rubidium* et *le caesium* des *hyperoxydes* $\mathbf{MO_2}$ (ion *hyperoxyde* $\mathbf{O_2^-}$).

Rappelons brièvement que la formation d'un oxyde implique, entre autres, la rupture endothermique de O_2, d'où la nécessité pour l'oxyde formé d'avoir une énergie réticulaire (endothermique) notable. C'est le cas pour Li_2O, en raison du faible rayon de Li^+.

Toutefois, *les cinq métaux* alcalins peuvent, dans des *conditions convenables*, donner *les trois variétés*.

Par exemple, les autres oxydes M_2O (M = Na, K, Rb, Cs) peuvent être obtenus par la réaction du métal dissolu dans d'ammoniac liquide avec la quantité correspondante de dioxygène.

Les alcalins peuvent également donner des *ozonides*, $\mathbf{M^+O_3^-}$.

➢ La réaction sur **l'eau** est *lente* dans le cas du *lithium*, *plus vigureuse* dans le cas du *sodium* et du *potassium* et *explosive* pour le *rubidium* et le *caesium*.

$$M + HOH \rightarrow M^+OH^- + 1/2H_2$$

➢ Des remarques identiques peuvent être faites pour l'action des alcalins sur les **halogènes** (avec formation *d'halogénures* $\mathbf{M^+X^-}$) et sur **l'hydrogène** (avec formation *d'hydrures* $\mathbf{M^+H^-}$).

➢ On a également la possibillité de dissoudre les alcalins dans **l'ammoniac** *liquide* et dans quelques autres solvants, avec formation de *solutions dilluées bleues* contenant des **électrons solvatés**.

$$M_{(s)} + (a+b)NH_{3(l)} \rightarrow \underbrace{[M(NH_3)_a]^+}_{\text{cation solvaté}} + \underbrace{[e(NH_3)_b]^-}_{\text{électron solvaté}}$$

(1) Le sodium et le potassium peuvent se conserver en petites quantités sous du petrole ou sous d'huile à paraffine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Avec l'ammoniac *gazeux* se forment des *amidures*, par exemple:

$$Na_{(s)} + NH_{3(g)} \rightarrow Na^{+}NH^{-}_{2(s)} + 1/2H_2$$

➢ Avec **le graphite** les alcalins donnent des **composés intercalaires**, plus difficilement pour le lithium et le sodium que pour K, Rb et Cs; Li et Na donnent également avec le **carbone** des *acétylures* Li_2C_2 et Na_2C_2 contenant l'anion $[C \equiv C]^{2-}$.

Les composés des alcalins ainsi formés sont **essentiellement ioniques**, en raison de la facilité d'obtenir les ions $\mathbf{M^+}$ et des valeurs peu élevées des charges nucléaires effectives Z_{eff} (des valeurs Z_{eff} faibles sont associées à des orbitales périphériques diffuses, défavorisant le recouvrement des orbitales des atomes composant et, par suite, le degré de covalence des liaisons). Le degré de **covalence** est plus **marqué** dans le cas du **lithium** (l'ion Li^+ étant le plus petit et le plus polarisant des ions $\mathbf{M^+}$ des alcalins, a la tendance la plus marquée d'attirer la densité de charge des anions voisins). En descendant dans le groupe 1A, l'augmentation des tailles ioniques est associée à une diminution du pouvoir polarisant autant qu'à un caractère de plus en plus diffus des orbitales périphériques des ions M^+, donc à un degré de covalence de plus en plus faible. Par suite, les composés du lithium, autant que l'élément et le corp pur (à l'état métallique), présente des propriétés spécifiques, les différenciant (en quelque mesure), des composés correspondants des autres alcalins.

Tendances générales des composés chimiques des alcalins:

► Les **oxydes** typiques $\mathbf{M_2O}$, ayant la structure de l'antifluorine(1), sont *des oxydes basiques forts* qui reagissent avec facilité sur *l'eau*, formant des **bases fortes** $\mathbf{M^+OH^-}$, qui sont, en fait, les bases les plus fortes connues et qui, à l'exception de LiOH, sont très *solubles dans l'eau* et dans les alcools et *thermiquement stables*, illustrant le caractère *électropositif* fort des métaux.

$$M_2O + H_2O \rightarrow 2M^+OH^- \qquad (O^{2-} + H_2O \rightarrow 2OH^-)$$

Les **peroxydes** et les **hyperoxydes** réagissent également facilement sur *l'eau*, formant *le peroxyde d'hydrogène*, $\mathbf{H_2O_2}$ et $\mathbf{O_2}$; ils sont des *agents oxydants*.

$$M_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2 \qquad (O_2^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + HO_2^-)$$
$$2MO_2 + 2H_2O \rightarrow 2M^+ + 2OH^- + H_2O_2 \qquad (2O_2^- + H_2O \rightarrow OH^- + HO_2^- + O_2)$$

ou bien, avec $2HO_2^- \rightarrow 2OH^- + O_2$ (réaction plus lente).

(1) Empilement ccp (cfc) des ions O^{2-} avec les ions M^+ dans tous les sites tétraédriques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

► Les **hydrures MH** contiennent l'ion *hydrure* H^- (à leur électrolyse, à l'anode se dégage de dihydrogène). Ces hydrures réagissent sur *l'eau*, avec formation de dihydrogène (en raison de sa masse moléculaire petite et la possibilité de former une quantité d'hydrogène supérieure à la celle contenue dans l'hydrure.

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$

Le *tétrahydruroaluminate de lithium*, $Li(AlH_4)$ (obtenu par la réaction entre LiH et $AlCl_3$, dans un solvant non protonique)[1], est un *agent réducteur* fort, sélectif, utilisé en chimie organique, facilement *hydrolysé*.

$$Li(AlH_4) + 4H_2O \rightarrow Li^+ + OH^- + Al(OH)_3 + 4H_2$$

► Tous les **sels simples** des alcalins (à l'exception de LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4) sont **solubles dans l'eau**[2], la *solubilité* étant déterminée notamment par des *effets entropiques*[3]. Leurs solutions, à l'exception de celles des sels du lithium, conduisent très bien le courant électrique (sont des **électrolytes**), la *conductibilité électrique* des solutions suivant l'ordre décroissant $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li$, en raison de la diminution, dans ce sens, de l'*hydratation* des ions M^+; l'ion $Li^+_{(aq)}$, le plus hydraté, est donc le moins *mobile*, ce qui diminue la conductibilité (*les transporteurs de charge* sont d'ions hydratés).

Globalement, les ions M^+ sont fortement hydratés et, par suite, les sels des alcalins ne présentent pas une **hydrolyse** proprement dite, car l'équilibre de la réaction:

$$[M(H_2O)_n]^+ + H_2O \underset{\leftarrow}{\rightarrow} M(H_2O)_{n-1}(OH) + H_3O^+ ,$$

est fortement déplacé vers la gauche, étant donné que le rapport charge/rayon n'est pas suffisamment élevé pour provoquer la polarisation des molécules d'eau. Par suite, les solutions des sels simples des alcalins (halogénures, par exemple) ne sont pas *neutres* (si l'anion est neutre du point de vue acido-basique).

La diminution de l'hydratation des ions M^+ dans le sens $Li \rightarrow Cs$ est illustrée également par l'hydratation des *sels cristallins*: les sels du lithium sont tous hydratés, de nombreux sels du sodium et un nombre réduit de sels du potassium sont hydratés, pendant que les sels du rubidium et du caesium ne sont pas hydratés.

▪ En ce qui concerne le cas particulier des **halogénures** alcalins la *règle du rapport des rayons* ioniques représente un guide assez

(1) Cf. paragraphe VI.2.2.

(2) En ce raison, l'analyse qualitative des alcalins utilise leur précipitation sous forme de sels moins communs, tels $KClO_4$ ou $Na[UO_2(Ac)_3]$ (acétate d'uranyle et sodium).

(3) Dans le bilan $\Delta G = \Delta H_{dispersion} + \Delta H_{hydratation} - T\Delta S$, généralement, pour les sels des alcalins $\Delta H_{disp}(endo, = -\Delta U)$ et $\Delta H_{hydr}(exo)$ se compensent mutuellement.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exact de leurs structures cristallines, à l'exception des halogénures du *lithium* (exemples dans table VII.3)

Table VII.3.

Halogénure MCl	Rapport r_M^+/r_{Cl}^-	Nombre de coordination	
		Prédit	Réel
LiCl	0,33	4	6
NaCl	0,52	6	6
KCl	0,73	6	6
RbCl	0,82	8	6 ou 8
CsCl	0,93	8	8

L'hexacoordination du Li^+ dans LiCl (et également dans LiBr et LiI), donc l'inadvertance avec la règle du rapport des rayons peut être associée au caractère covalent assez marqué des composés autant qu'à la faible précision de la détermination des rayons ioniques. Par suite, LiCl, NaCl et KCl présentent, tous, une structure cubique à faces centrées (structure NaCl, paragraphe VI.1); RbCl peut présenter également la structure de NaCl mais aussi la structure de CsCl (cubique centrée).

▪ Les **carbonates** des alcalins, $\mathbf{M_2CO_3}$, à l'exception du Li_2CO_3 sont thermiquement stables; les **hydrogénocarbonates** des alcalins $\mathbf{MHCO_3}$ sont les seuls hydrogénocarbonates solides stables connus (à la même exception du lithium, qui ne forme pas d'hydrogénocarbonates).

▪ En ce qui concerne la **couleur**, les composés chimiques des alcalins sont généralement blancs (à l'exception de ceux formés avec des anions colorés, par exemple les permanganates et les chlorates).

▪ Les alcalins peuvent former une gamme assez étroite de **combinaisons complexes**, telles celles avec les composés organiques *salicylaldéhyde* et *acétylacétone*, où le nombre de coordination des métaux peut être quatre ou six (figure VII.2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

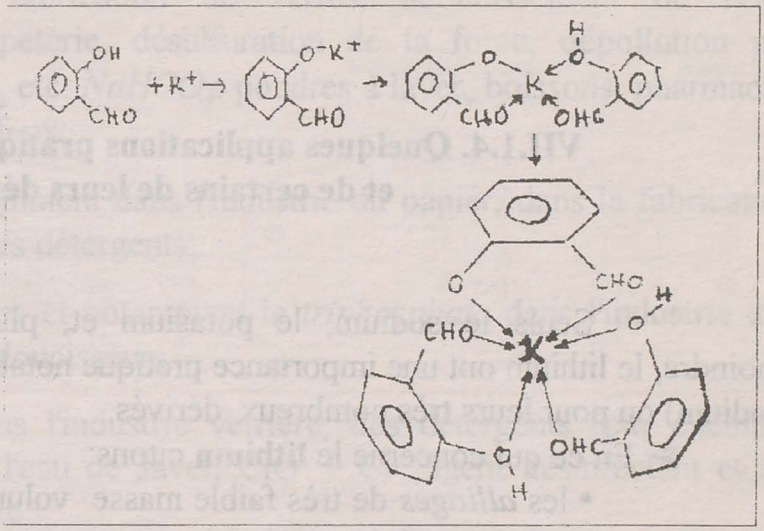


Figure VII.2. Complexes tétra et octacoordinés du potassium.

Etant donné le *comportement anormal* du **lithium** dans le groupe des alcalins, résumons ses particularités les plus marquées, le rapprochant des métaux du groupe *2A*, notamment du *magnésium* (relation *diagonale*).

• Les valeurs T_f et T_{ebn} du **Li** (corp pur) sont comparativement plus *élevées* et il a une *masse volumique* plus *faible*.

• **Li** forme le plus facilement *l'oxyde normal* $\mathbf{M_2O}$, les oxydes *supérieurs* (Li_2O_2, LiO_2) étant *instables*.

• Plusieurs des composés du **Li** ont une *faible stabilité* thermique; par exemple, des composés essentiellement ioniques tels que $LiNO_3$, Li_2CO_3, LiOH et Li_3PO_4 se décomposent, à un faible rechauffage, en Li_2O (KNO_3 et $NaNO_3$ se décomposent thhermiquement en *nitrites*), *l'hydrogénocarbonate* solide ($LiHCO_3$) n'est pas connu.

• En s'opposant aux autres alcalins et similairement aux *alcalino-terreux*, **Li** forme, avec le diazote, une *nitrure* Li_3N (rouge).

• Similairement aux composés correspondants du magnésium, LiF, Li_2CO_3 et Li_3PO_4 sont insolubles dans l'eau et LiOH est très peu soluble dans l'eau. En raison de leur caractère covalent assez marqué, les halogénures et $LiCH_3$ sont solubles dans les solvants organiques.

• L'ion Li^+ et ses composés sont les plus hydratés dans le groupe des alcalins.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.1.4. Quelques applications pratiques des alcalins et de certains de leurs dérivés

Seuls le sodium, le potasium et, plus récemment, à un degré moindre, le lithium ont une importance pratique notable, pour eux-même (lithium, sodium) ou pour leurs très nombreux dérivés.

➢ En ce qui concerne le **lithium** citons:

- les *alliages* de très faible masse volumique avec l'aluminium et le magnésium (aéronautique);
- de nombreux *dérivés* tels que LiOH (absorbant de CO_2); LiH (source de H_2); LiD (nucléaire); $LiAlH_4$ (réducteur); Li_2CO_3 (verrerie, émaux, bains d'électrolyse pour l'aluminium); stéarate de lithium (graisses);
- des *composés organolithiens* tels que $(CH_3Li)_4$ sont utilisés en synthèse.
- *l'élément* lithium est généralement utillisé à faible dose pour combattre les dépressions mentales.

➢ Le **sodium** peut être utilisé en tant que *métal*.

- C'est notamment le cas pour son utilisation comme fluide de refroidissement (*calcoporteur*) dans les surgénérateurs à neutrons rapides, en raison de sa basse température de fusion, de sa faible viscosité et de sa capacité thermique.
- Citons également l'utilisation du sodium en *métallurgie* du titane et du zirconium et dans l'industrie des *carburants* pour la préparation des tétraetyle et tétraméthyle de plomb, par action sous pression de R-Cl (R=CH_3-, C_2H_5-) avec un alliage de Na/Pb (toutefois, pour des raisons de *pollution* et d'emploi de pots d'échappement cathalytiques, on s'oriente actuellement vers l'utilisation des carburants sans plomb).
- Le sodium métallique est souvent utilisé sous forme dispersée, sur support solide ou en phase liquide.

De nombreux *dérivés* du sodium ont une grande importance industrielle:

- *NaCl*: est indispensable dans l'alimentation des hommes et des animaux domestiques et est, en plus, depuis 150 ans, une matière première importante de l'industrie chimique (par exemple, pour l'obtention de $NaClO_3$, $NaClO_4$, NaClO, Cl_2, NaOH, Na_2CO_3);

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Na_2CO_3[1]: fabrication de verres, adoucissement de l'eau, détergents, papeterie, désulfuration de la fonte, dépollution par fixation de SO_2 etc. $NaHCO_3$: poudres à laver, boissons, pharmacie, extinction des feux;

▪ Na_2SO_4: notamment dans l'industrie du papier, dans la fabrication des verres et des détergents;

▪ les *phosphates* et notamment le *triphosphate* dans l'industrie des détergents et adoucisseurs.

▪ $NaOH$[2]: dans l'industrie verrière, des détergents (par exemple fabrication de l'eau de Javel, $ClO^- + Cl^-$, agent désinfectant et de blanchiment) etc.

➢ Les sels de **potassium**, le chlorure, par exemple, ont pour principal débouché les *engrais*.

VII.2. Les métaux du groupe 2A

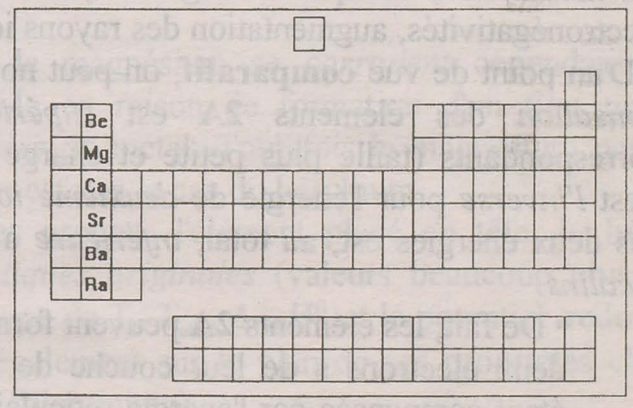


Figure VII.3

VII.2.1. Généralités sur le groupe 2A

Les éléments du groupe **2A**, à l'exception du béryllium (sur quelques aspects) forment un groupe assez *homogène*, comparable dans les grandes lignes avec le groupe des *alcalins*.

Les principales **constantes** concernant les *éléments* et les *corps purs* sont présentées dans le tableau VII.4 et VII.5.

(1) Denommé usuellement *soude*.
(2) Connu sous le nom de *soude caustique*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau VII.4. Constantes des métaux **2A** (éléments).

Symbole	Z	Structure électronique (état fondamental)	A_r	Energie d'ionisation (kJ / mol)		Electronégativité AR / P	r_i	r_m
				M / M^+	M^+ / M^{2+}			
Be	4	[He] $2s^2$	9,012	899	1757,0	1,47 / 1,57	59	112,8
Mg	12	[Ne] $3s^2$	24,305	738	1451,0	1,23 / 1,31	86	160,2
Ca	20	[Ar] $4s^2$	40,08	590	1145,0	1,04 / 1,00	114	197,4
Sr	38	[Kr] $5s^2$	87,62	549	1064,0	0,99 / 0,95	132	215,1
Ba	56	[Xe] $6s^2$	137,33	503	965,0	0,97 / 0,89	149	224,3
Ra	88	[Rn] $7s^2$	226,02	509	979,0	0,97 / -	162	-

- A_r : masse atomique relative;
- Electronégativité AR / P: valeurs Allred - Rochow / Pauling;
- r_i : rayons ioniques de Shannon et Prewitt pour la coordinance 6 (sauf Ra) en picomètres;
- r_m : rayons métalliques, en picomètres.

Remarques:

◆ L'**évolution** des valeurs numériques concernant les **éléments** est conforme comme pour les *alcalins*, aux remarques générales du chapitre III: diminution, lorsque **Z** augmente, des énergies d'ionisation et des électronégativités, augmentation des rayons ioniques et métalliques.

◆ D'un point de vue **comparatif**, on peut noter que *l'énergie de première ionisation* des éléments **2A** est *supérieure* à celle des *alcalins* correspondants (taille plus petite et charge nucléaire plus élevée), mais c'est *l'inverse* pour l'énergie de *deuxième ionisation* et que *la somme* de ces deux énergies est, au total, *inférieure* à la valeur correspondante des *alcalins*.

▪ De fait, les éléments **2A** peuvent former des ions $\mathbf{M^{2+}}$ par perte des deux électrons **s** de leur couche de valence, l'énergie d'ionisation étant compensée par l'énergie réticulaire du composé ionique formé ou par l'énergie de solvatation de l'ion. Les ions M^+ sont instables(1).

◆ Les *électronégativités* sont supérieures à celles des alcalins, mais les éléments 2A sont toutefois des métaux.

Rappelons(2) que leur *conductibilité électrique* peut se justifier par le recouvrement d'une bande pleine (deux électrons par atome) avec une bande permise d'énergie supérieure, vide.

◆ Les *rayons ioniques* et *métalliques* sont inférieures à ceux des alcalins(3) mais les atomes **M** et les ions $\mathbf{M^{2+}}$ sont toutefois assez volumineux.

(1) $2MX \rightarrow M + MX_2$

(2) Paragraphe I.2.5.

(3) En raison de l'augmentation de Z_{eff}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau VII.5. Constantes des métaux 2A (corps purs).

Symbole	m_v (g / cm^3)	T_f (^0C)	$\Delta_{fus}H^0$ (kJ/mol)	T_{ebn} (^0C)	$\varepsilon^0(M^{2+}/M)$ (V)
Be	1,848	1287,0	15	≈ 2500	-1,85
Mg	1,738	649,0	8,9	1105,0	-2,37
Ca	1,55	839,0	8,6	1498,0	-2,87
Sr	2,63	768,0	8,2	1381,0	-2,89
Ba	3,62	727,0	7,8	1850,0	-2,91

Remarques:

◆ Le béryllium et le magnésium **cristallisent**, dans des conditions normales, selon un assemblage *hexagonal* (*hcp*), le barium *cubique centré*, le calcium et le strontium *cubique faces centrées* (*ccp*).

◆ Leur **couleur** est blanc argenté.

◆ Les **masses volumiques** sont *supérieures* à celles des *alcalins* mais restent relativement *faibles*. Les **températures de fusion** et **d'ébullition** sont également *plus élevées* que celles des *alcalins*, ce qui traduit une plus grande **cohésion** du réseau cristallin(1).

◆ Les **propriétés mécaniques** sont également *renforcées*.

◆ Les **potentiels redox** varient régulièrement et les alcalino-terreux sont des *réducteurs forts*.

Le béryllium et le magnésium se *corrodent* cependant *peu* en atmosphère humide en raison de formation d'un *film protecteur d'oxyde* à la surface du métal. Toutefois le magnésium peut brûler en masse, ce qui n'est pas le cas du béryllium.

◆ Comme dans tous les groupes l'élément placé en tête, le **béryllium** possède des *caractéristiques originales* (valeurs beaucoup plus élevées que dans le reste du groupe de T_f, T_{ebn}, $\Delta_{fus}H^0$ et le potentiel redox le plus bas) qui se retrouvent également sur le plan de ses propriétés chimiques (relation diagonale avec l'aluminium).

◆ Le **magnésium**(2) à des propriétés qui font la transition entre le béryllium et le groupe très homogène **Ca, Sr, Ba, Ra,** éléments désignés par le terme **alcalino-terreux**.

◆ Le **radium** est *radioactif*, l'isotope ^{226}Ra, dont la *demivie* est de 1600 ans est produit par la désintegration de ^{238}U.

◆ Nous avons signalé l'absence des analogies entre les éléments *1A* (alcalins) et *1B* (Cu, Ag, Au). En revanche, les éléments *2B* (Zn, Cd, Hg), dont le niveau *(n-1)d* est rempli, présentent quelques analogies avec ceux du groupe *2A*, spécialement Zn avec Be et Cd avec Mg.

(1) Dans les réseaux des métaux du groupe *2A* la liaison métallique est assurée par deux électrons/atome (en comparaison d'un électron/atome pour les alcalins).

(2) Relation diagonale avec Li (*1A*); les rayons de Li^+ et Mg^{2+} sont très voisins.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.2.2. Abondance, minerais

Le **béryllium** est assez peu familier car il n'est pas très abondant; il peut être extrait (assez difficilement) du béryl $Al_2Be_3(Si_6O_{18})$.

Le **calcium**, avec 4,1% en masse (cinquième rang) est le troisième métal après l'aluminium et le fer. Le **magnésium** avec 2,5% est au septième rang.

Le **strontium** et le **baryum** sont beaucoup moins abondants mais ils sont assez facilement à extraire (car ils forment généralement des gisements concentrés).

Les principales **combinaisons naturelles** sont:

➢ Pour le *calcium*: le carbonate $CaCO_3$ sous forme de calcite, rhomboédrique (calcaire, craie, marbre, spath d'Islande) ou d'aragonite, orthorombique, moins repandue. Les os, coquilles, covaux... contienent $CaCO_3$; des sulfates tels $CaSO_4$ (anhydrite), $CaSO_4\ 2H_2O$ (gypse), $CaSO_4 1/2H_2O$ (plaître); des phosphates, par exemple l'apatite ($Ca_5F(PO_4)_3$); des fluorures (CaF_2, fluorine).

➢ Pour le **magnésium** le principaux minerais sont la dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, $MgCO_3$ (magnésite), $MgSO_4 7H_2O$ (epsomite), $KMgCl_3 6H_2O$ (carnallite) et de nombreux silicates (talc, micas, amiante) etc. L'eau de mer qui contient 0,135% de magnésium sous forme de $Mg^{2+}_{(aq)}$ peut être considérée comme une réserve quasiment inépuisable de magnésium.

VII.2.3. Propriétés chimiques, composés

Le comportement chimique des métaux du groupe **2A** et les caractéristiques de leurs composés reflètent, à coté de certains *traits communs*, issus notamment de la configuration électronique de leur couche de valence ns^2 (caractère métallique, le degré d'oxydation unique +II), quelques *différences* et *particularités*. Ainsi:

➢ Le **béryllium** est *très différent* du reste du groupe (plus différent que le lithium dans le groupe *1A*), présentant des analogies plutôt avec l'aluminium[1] (groupe *3B*, relation diagonale). Ces différences notables

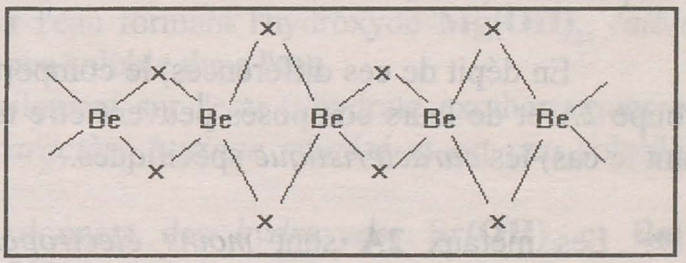
(1) Notamment un certain amphotérisme et un caractère acide de Lewis.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sont déterminées par le volume atomique et ionique (très petits), l'électronégativité relativement[1] élevée et par le pouvoir polarisant élevé des ions (hypothétiques) **Be^{2+}**. Par suite, la chimie du beryllium est essentiellement celle d'un élément **covalent**; il forme presque exclusivement des *espèces covalentes tétracoordinées*.

▪ Par exemple $BeCl_2$ et $BeMe_2$[2] ont la meme structure polymère:

Figure VII.4.



▪ Toutefois, lorsque la charge nucléaire effective de Be^{2+} augmente, le béryllium peut former des *sels ioniques*, tel que $[Be(H_2O)_4]^{2+}SO_4^{2-}$ où la liaison Be^{2+}-H_2O a un caractère covalent très marqué (liaison dative $H_2O :\rightarrow Be^{2+}$ [2]) mais la liaison entre le cation $[Be(H_2SO_4)_4]^{2+}$ et SO_4^{2-} est prédominant ionique. La stabilité de ce composé est partiellement la conséquence de la formation (exothermique) des liaisons Be^{2+}-H_2O qui vient de compenser (partiellement) l'énergie exigée par l'ionisation du béryllium avec formation de Be^{2+}(procès endothermique).

▪ Ses *sels* sont *hydratés* mais n'ont jamais plus de *quatre* molécules d'eau de cristallisation (Be^{2+} a dans la couche $n = 2$ seulement quatre orbitales disponibles, *2s, 2p*).

▪ Comme pour l'aluminium, *l'oxyde BeO* est *amphotérique*.

➢ Le **magnésium**, ayant le rayon du ion **Mg^{2+}** très voisin de celui de **Li^+**, leurs *nombres de coordination* dans les *réseaux ioniques* sont similaires (règle du rapport des rayons) et ils ont la tendance de former des composés stables avec les mêmes anions.

Le *degré de covalence* des *composés* du magnésium est déterminée (comme pour le lithium) par la nature[3] des groupements attachés.

Par exemple MgF_2 est essentiellement ionique, pendant que MgH_2 (structure polymérisée en chaîne) et les composés Mg-R[4] ont un caractère covalent marqué.

(1) En comparaison des autres éléments *2A*.
(2) Be^{2+} fonctionne comme un acide de Lewis.
(3) Par exemple la polarisabilité de l'anion.
(4) R est un radical alkyle (Me: $\cdot CH_3$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Le **calcium**, le **strontium** et le **barium** forment une catégorie *homogène* (métaux **alcalino-terreux**). Les énergies d'ionisation et le pouvoir polarisant (rapport charge/rayon) des ions M^{2+} diminuent dans le groupe et, par suite, les composés de **Ca**, **Sr** et **Ba** sont prédominant **ioniques**.

➢ Le **radium** est radioactif et sa *radioactivité* est beaucoup plus importante que sa *chimie*.

En dépit de ces différences, le comportement chimique des éléments du groupe **2A** et de leurs composés peuvent être traités *globalement*, soulignant (suivant le cas) les *caractéristique* spécifiques.

➢ Les métaux **2A** sont *moins électropositifs* que les alcalins mais, toutefois, ils réagissent *généralement* sur **l'eau**, avec formation de *dihydrogène* et d'*hydroxydes*.

$$M + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2$$

- Le *béryllium* est non-typique; sous l'action de la vapeur il forme l'*oxyde*, *BeO*.
- Le *magnésium* décompose l'eau seulement à *chaud* (près de la température d'ébullition de l'eau).
- Les *autres* métaux (*Ca, Sr, Ba*) réagissent sur l'eau *froide*.

L'**hydroxyde** de béryllium est amphotère; le caractère basique des autres augmente de Mg à Ba.

➢ Tous les métaux *2A* brûlent dans **dioxygène** avec formation d'**oxydes MO**, avec la structure de *NaCl* (sauf **BeO**, qui cristallise avec la structure de *wurtzite*) (tableau VII.6).

Table VII.6.

Oxyde MO	*Rapport* $r_{M^{2+}}/r_{O^{2-}}$	Nombre de coordination	
		Prédit(1)	Réel
BeO	0,22	4	4
MgO	0,44	6	6
CaO	0,56	6	6
SrO	0,81	8	6
BaO	0,96	8	6

Remarque:

Les inadvertances nombre de coordination prédit - réel dans le cas du SrO et du BaO démontrent que le rapport des rayons ioniques n'est pas le seul facteur décisif.

(1) A l'aide de la règle du rapport des rayons.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Au fur et à mesure que les tailles ioniques (M^{2+}) augmentent, le *caractère basique* des oxydes **MO** augmente.

- **BeO** n'est pas soluble dans l'*eau*, mais il est soluble dans des *acides* (formant des *sels*) et dans des *bases* (formant des *béryllates*); il est donc *amphotère*:

$$BeO + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2O$$
$$BeO + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2O$$

- **MgO** réagit sur l'eau formant l'hydroxyde **$Mg(OH)_2$**, *faiblement basique*(1) et très peu soluble dans l'eau.
- **CaO** réagit facilement sur l'*eau* (s'hydrate exothermiquement) et **$Ca(OH)_2$** a un *caractère basique modéré* et est peu soluble dans l'eau(2).
- **SrO** et **BaO** donnent des *hydroxydes* **$Sr(OH)_2$** et **$Ba(OH)_2$** basiques (Me^{2+} $2OH^-$).

Les *oxydes* **MO** sont *préparés* usuellement par la *décomposition thermique* des *carbonates, nitrates* ou *hydroxydes*.

L'augmentation du caractère basique des oxydes MO est illustré très bien par la température (^0C) de décomposition des carbonates correspondants.

$BeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
< 100	540	900	1290,0	1360,0

La facilité des métaux *2A* de former des **peroxydes MO_2** augmente dans le groupe.

- **BaO_2** se forme lorsqu'on passe de l'air sur BaO, à 500^0C.
- **CaO_2** peut être préparé seulement sous forme d'hydrate (dans la réaction entre l'hydroxyde de calcium, $Ca(OH)_2$, et le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2) et par la dehydratation du hydrate.
- **MgO_2** peut être préparé à partir de H_2O_2.
- **BeO_2** n'est pas connu.

Les peroxydes **MO_2** sont des solides ioniques blancs contenant les ions **M^{2+}** et **O_2^{2-}** (peroxyde) et peuvent etre regardés comme des sels de l'acide très faible H_2O_2; au traitement avec un acide ils forment le peroxyde d'hydrogène.

➢ Tous les métaux *2A* à l'exception du *béryllium* forment des **hydrures MH_2** par *combinaisons directe*. Un hydrure BeH_2 impur peut être obtenu par la réduction du $BeCl_2$ avec $LiAlH_4$.

(1) Il est utilisé comme antiacide pour calmer les aigreurs d'estomac.

(2) CaO est appelé usuellement *chaux vive*, $Ca(OH)_2$ *chaux éteinte*, la solution $Ca(OH)_2$ en eau *l'eau de chaux* et la suspension blanche $Ca(OH)_2/H_2O$ *lait de chaux*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tous les hydrures MH_2 sont des agents réducteurs et réagissent sur l'eau avec formation de dihydrogène.

- BeH_2 et MgH_2 sont des composés essentiellement *covalents* (structures polymerisées en chaîne avec l'hydrogène comme agent de pontage)
- **CaH_2, SrH_2** et **BaH_2** sont des solides *ioniques*.

➢ Tous les métaux *2A* se combinent *directement* avec les *halogènes* (à des températures adéquates) avec formation d'**halogénures MX_2**. Ces halogénures peuvent être préparés également par l'action du halogénure d'hydrogène correspondant sur le métal.

- Les halogénures du béryllium, **BeX_2**, sont *covalents*, hygroscopiques et fument dans l'air en raison de leur *hydrolyse*.
- Les *fluorures* **MF_2** sont plutôt insolubles.
- Les autres halogénures **MX_2** (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I) sont ioniques et facilement solubles dans l'eau; leur solubilité diminue généralement avec l'augmentation du nombre atomique(1).

Les halogénures **MX_2** sont *hygroscopiques* et forment des **hydrates**(2).

➢ Généralement les composés des métaux *2A* sont notablement plus **hydratés** que ceux des alcalins et la différence de ce point de vue entre le béryllium et les autres métaux du groupe est encore plus marquée que dans le cas des alcalins (car Be^{2+} est beaucoup plus petit que les autres ions M^{2+} et que Li^+ également)(3).

- Par suite, l'*énergie d'hydratation* de Be^{2+} est exceptionellement *élevée,* le béryllium forme des *sels hydratés* du type $[Be(H_2O)_4]^{2+}X^{2-}$, dont l'**hydrolyse** est *acide*.

$$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$$

- En descendant dans le groupe les énergies d'hydratation des ions M^{2+} diminue (en raison de la diminution du nombre des sphères d'hydratation, détérminée par la diminution du pouvoir polarisant des ions M^{2+}); à partir de *magnésium* (y compris) les sels présentent d'*hydrolyse neutre* (autrement dit, des sels sans hydrolyse, évidentiant que les cations $M^{2+}_{(aq)}$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sont acido-basiquement neutres.

➢ Par opposition aux alaclins (sauf lithium) les métaux *2A* brûlent dans *diazote* avec formation de **nitrures M_3N_2**.

(1) Pour les fluorures MF_2 et les hydroxydes $M(OH)_2$ la relation solubilité-Z est inverse.
(2) Par exemple $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. $CaCl_2$ est un agent de déhydratation.
(3) $r_{Be^{2+}} = 59$ pm; $r_{Mg^{2+}} = 86$ pm (tableau VII.4); $r_{Li^+} = 90$ pm (tableau VII.1).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Be_3N_2 est volatile, les autres ne le sont pas.

▪ M_3N_2 (M = Mg, Ca, Sr, Ba) sont des solides cristallins, blancs, se décomposant au rechauffage; ils réagissent sur l'eau avec formation d'ammoniac et MO ou $M(OH)_2$.

➢ On rechauffant(1) les métaux *2A* ou leurs oxydes avec le carbone on obtient des **carbures** (ou **acétylures**) ioniques MC_2. Tous ces carbures ont une structure du type *NaCl* déformée(2) (les ions C_2^{2-} occupant les positions des anions Cl^-).

Par exemple:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + C \qquad \Delta H^0_{r298K} = 466 \text{ kJ/mol}$$

▪ CaC_2 (carbure ou acétylure de calcium) réagit sur l'eau avec formation d'*acétylène* et vers 1000°C fixe le diazote pour donner la *cyanamide* de calcium.

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C \qquad \Delta H^0_{r298K} = -296 \text{ kJ/mol}$$

▪ MgC_2 (formé à partir de MgO) donne, à une température élevée Mg_2C_3(3); ces carbures sont également hydrolysés avec formation d'*alkynes* (C_2H_2 pour MgC_2 et $CH_3 - C \equiv CH$ pour Mg_2C_3).

$$Mg_2C_3 + 4H_2O \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2Mg(OH)_2$$

▪ Le béryllium forme BeC_2, Be_2C_3 et Be_2C; la dernière forme par hydrolyse le *méthane*.

➢ Tous les métaux *2A* reagissent sur les **acides** avec déplacement de *dihydrogène*. Le *béryllium* est le seul métal *2A* déplaçant le *dihydrogène* dans la réaction avec l'*hydroxyde de sodium*.

$$Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$$

(béryllate)

➢ De nombreux sels des métaux *2A* sont solubles dans l'eau.

Les sulfates (MSO_4, M = Ca, Sr, Ba), les carbonates (MCO_3), les oxalates (MC_2O_4), les chromates (MCr_2O_4) et les fluorures (MF_2) du groupe entier ne sont pas solubles dans l'eau (d'où leur utilisation dans l'analyse chimique).

En revanche, les *hydrogénocarbonates*, $M(HCO_3)_2$, ne peuvent pas être isolés à l'état solide, d'ions hydrogénocarbonate existant seulement en solution aqueuse. Par exemple, $CaCO_3$ est peu soluble dans l'eau (15 mg/l à 25°C) mais si l'eau contient du *dyoxyde de carbone* le carbonate se dissout par la formation d'ions *hydrogénocarbonate*.

$$Ca^{2+} + 2OH^- + CO_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{précipité blanc insoluble}}{CaCO_{3(s)}} \xrightarrow{+H_2O + CO_2(exces)} \underset{\text{soluble}}{Ca^{2+} + 2HCO_3^-}$$

(1) A des températures très élevées (par exemple vers 2200°C, dans le cas de CaO).

(2) En raison de la forme allongée des ions acétylure C_2^{2-}.

(3) Mg_2C_3 peut être obtenu également à partir d'oxyde MgO, à une température très élevée (plus élevée que celle nécessaire pour l'obtention de MgC_2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les composés des métaux *2A* sont généralement *diamagnétiques* et *non-colorés* (sauf ceux contenant un anion ou un radicale acide coloré).

Certains composés simples des métaux *2A*(1) peuvent fonctionner comme des *acides de Lewis*, formant avec des espèces donneures de paires d'électrons (bases de Lewis) des **composés complexes**.

Les composés formés par les métaux *2A* ne peuvent pas fonctionner comme des *bases de Lewis* parce qu'ils ne possèdent pas des orbitales (paires) non-liantes sur le métal.

La tendance de former des complexes est plus marquée dans le groupe *2A* que dans le groupe *1A* car la charge plus élevée des ions M^{2+} traduit des forces attractives plus élevées et donc des liaisons métal-ligand plus fortes.

Par exemple:

◆ BeF_2 peut coordiner avec facilité des ions fluorure supplémentaires avec formation des *ions complexes* $[BeF_3]^-$ et $[BeF_4]^{2-}$. Les *tétrafluorobéryllates* $M_2[BeF_4]$ ont des propriétés très ressemblantes aux propriétés des *sulfates*.

Sont connus plusieurs complexes $BeCl_2D_2$ où D est un ligand contenant des atomes d'oxygène (ayant des paires d'électrons non-liantes (éther, aldehyde etc.).

On connait également plusieurs **chélates** du béryllium, par exemple l'oxalate $Be(C_2O_4)_2$, l'acétate basique de béryllium $Be_4O(CH_3COO)_6$(2).

Tous ces complexes présentent une **géométrie** essentiellement **tétraèdrique** (figure VII.5).

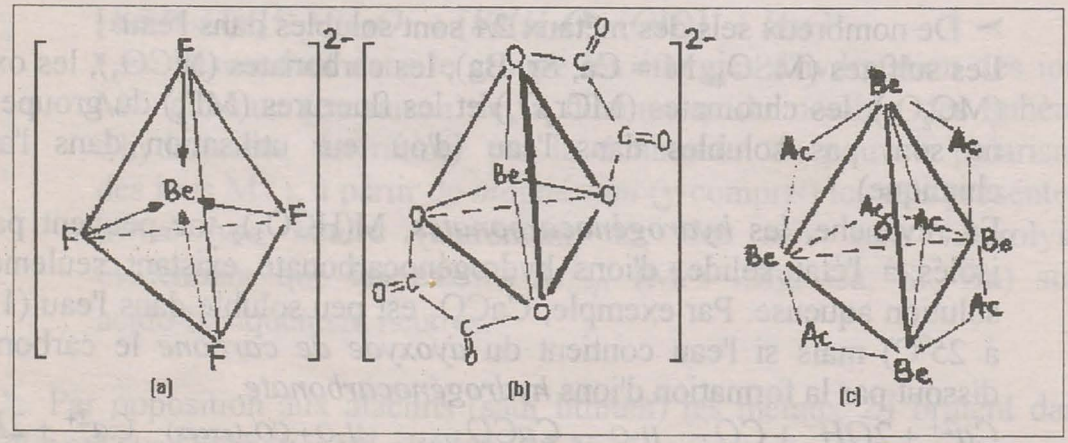


Figure VII.5. Quelques complexes du béryllium: a) $[BeF_4]^{2-}$; b)$[Be(C_2O_4)_2]^{2-}$; c) $Be_4O(CH_3COO)_6$

(1) Y compris les ions $Mg^{2+}_{(aq)}$.

(2) Composé covalent où un atome d'oxygene central est entouré tétraédriquement par quatre atomes de béryllium, les six ions acétate étant disposés au long des arêtes du tétraèdre.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Les complexes le plus importants formés par le **magnésium** sont les **chlorophylles**(1). La **chlorophylle *a***(2) est l'un des constituants du pigment vert des vegétaux permettant la *photosynthèse* et a la formule brute $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$.

Le magnésium se trouve au centre d'un système *hétérocyclique* organique (ensemble *tétrapyrollique* ou *porphyrine*) contenant *quatre* atomes donneurs d'*azote* (hétérocycliques). La charpente de la **chlorophylle *a*** est présentée dans la figure VII.6 (les liaisons multiples ne sont pas figurées).

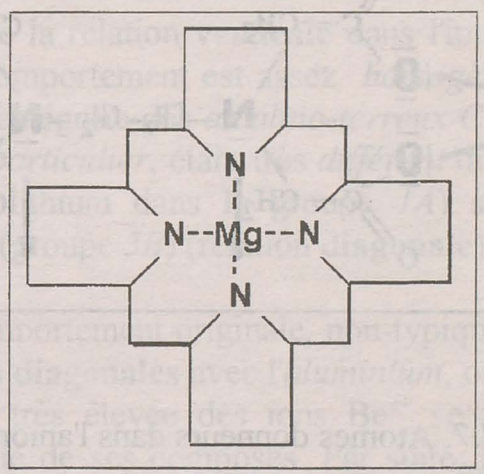


Figure VII.6.
Charpente de la chlorophylle *a*.

◆ Le **calcium**, le **strontium** et le **baryum** peuvent être complexés (comme des ions M^{2+}) seulement par des *agents complexants très forts* tels que l'**acétylacétone** ($CH_3COCH_2COCH_3$, ayant deux atomes donneurs d'oxygène par molécule) et l'anion **éthylènediaminetétraacétate** (dont le sigle est **(edta)**$^{4-}$, fig. VII.7), base conjuguée de l'acide $H_4(edta)$, qui possède six atomes donneurs (quatre d'oxygene et deux d'azote) par ion. La complexation correspond à la fixation sur le cation M^{2+}, par six liaisons covalentes, de l'anion $(edta)^{4-}$ qui s'enveloppe autour de lui (multichélation).

$$M^{2+} + (edta)^{4-} \rightarrow [M(edta)]^{2-}$$

Cette réaction peut servir à l'*adoucissement* de l'eau et au *dosage* des cations(3).

Dans ce but (*dosage*) on ajoute à la solution du cation à doser un composé organique convenable complexant le cation sous une forme colorée. La solution d'*edta* déplace le composé organique du

(1) Il y a cinq chlorophylles, désignées par *a, b, c, d, e*.
(2) Synthétisée en 1960 par R.B.Woodward, prix Nobel de Chimie en 1965.
(3) Cette méthode de dosage dite complexométrique s'applique au dosage de plus de 50 éléments.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cation d'où un changement de couleur permettant le *dosage volumétrique* de celui-ci:

[cation complexe] + (*edta*) → [cation(*edta*)] + *indicateur*
couleur I couleur II

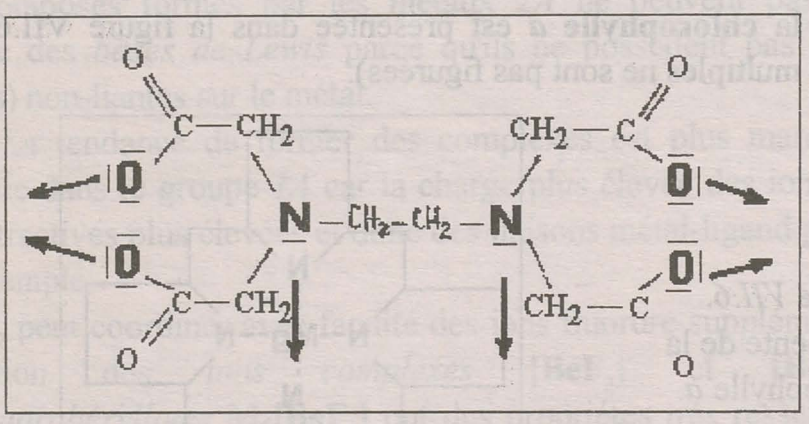


Figure VII.7. Atomes donneurs dans l'anion $(edta)^{4-}$.

◆ Les métaux *2A* peuvent former également des composés **organométalliques**, contenant des *liaisons métal-carbone*.
Les plus importants et les plus utilisés (en raison de leur facile préparation et de leurs potentialités en syntèse organique sont les **organo-magnésiens mixtes** ou réactifs de **Grignard**(1).

Ces dérivés, représentés usuellement par RMgX (où RX est un halogénure organique) correspondant en fait, en solution, à un certain nombre de composés, en équilibre entre eux, ces equilibres étant fonction de la nature de *R*, de *X*, du solvant, des concentrations et de température.
Certains de ces compoosés ont pu être isolés à l'état solide, par exemple $RMgBr(OEt_2)_2$, tétraédrique.

En **conclusion**, les métaux **2A**, appartenant au **bloc s**, présentent de nombreuses propriétés les rapprochant aux *alcalins* (*1A*) (groupe entièrement métallique, grande réactivité chimique, degré d'oxydation unique, caractère réducteur, composés prédominant(2) ioniques) mais également des *différences*,

(1) V. Grignard, prix Nobel de Chimie en 1912.
(2) Sauf pour l'exceptions: les composés du béryllium, certains composés du magnésium (l'hydrure, par exemple).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

marquant l'*évolution* dans les périodes (relation **horizontale**) de certains paramètres importants pour les propriétés des métaux et de leurs derivés (*cohésion* plus grande des réseaux métalliques, *tailles* atomiques et ioniques diminuées, *densité de charge* des ions plus élevée etc.). Ces relations **horizontales** avec les **alcalins** se traduisent notamment par une tendance vers *covalence* plus étendue, un caractère *basique* diminué des oxydes et hydroxydes, une *hydratation* généralement plus large des ions et des sels, une aptitude plus marquée pour la formation des *complexes* et par la formation de certains *composés* peu communs(1) ou même inconnus(2) dans le cas des alcalins.

En ce qui concerne la relation **verticale** dans l'intérieur du groupe *2A* on peut considérer que le comportement est assez *homogène* pour *Mg, Ca, Sr, Ba* (*très homogène* dans la catégorie des *alcalino-terreux Ca, Sr, Ba*) et que *le béryllium* représente un *cas particulier*, étant très *différent* du reste du groupe (encore plus différent que le lithium dans le groupe *1A*) ses propriétés le rapprochant plutôt d'*aluminium* (groupe *3B*) (relation **diagonale**).

En résumant le comportement originale, non-typique pour le groupe *2A* du **béryllium** et ses relations **diagonales** avec l'*aluminium*, on a que:

- La *densité de charge* très élevée des ions Be^{2+} se traduitent par le caractère **covalent** marqué de ses composés. Par suite, les *températures de fusion* de ces composés sont anormalement basses pour le groupe *2A*(3); ils sont solubles dans des *solvants organiques*; dans l'*eau* ils *hydrolysent* dans une manière similaire aux composés d'aluminium correspondants(4) et les ions Be^{2+} sont fortement *hydratés*.
- Le béryllium (comme l'aluminium et s'opposant au reste du groupe *2A*) est **amphotère**; il déplace le *dihydrogène* dans les solutions *acides* (formant des *sels*) autant que dans l'*hydroxyde* de sodium (formant des *béryllates*; l'aluminium forme des aluminates)(5).
- Les *sels* du béryllium sont parmi *les plus solubles* connus.
- Le béryllium, comme l'aluminium, est *passivé* par l'*acide nitrique*.
- $\mathbf{Be_2C}$(6), comme $\mathbf{Al_4C_3}$ forme le *méthane* par hydrolyse.
- Le béryllium forme de nombreux **complexes** (propriété plutôt non-typique dans le groupe *2A*).

Enfin, les métaux **2A** présentent quelques **analogies** avec les métaux **2B** (notamment Zn avec Be et Cd avec Mg).

---

(1) Nitrures, présents dans le groupe 1A seulement dans le cas du lithium.
(2) Carbures.
(3) Par exemple, pour BeF_2, $T_f = 800^0C$, pour les autres fluorures 2A, $T_f \cong 1300^0C$.
(4) Amphotérisme de l'oxyde et d'hydroxyde, hydrolyse acide des sels.
(5) $Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2$; $Be + 2NaOH \rightarrow Na_2BeO_2 + H_2$
(6) Méthanide, la seule connue parmi les carbures des métaux *2A*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VII.2.4. Obtention et quelques applications pratiques des métaux 2A et de leurs dérivés

Les possibilités d'**obtention** des **métaux 2A** sont *limitées* par les caractèristiques de leurs *propriétés chimiques*. Ainsi, l'obtention par *réduction chimique* est défavorisée par leur caractère *réducteur* et la capacité de former des *carbures*; la réaction sur l'*eau* défavorise l'obtention par *l'électrolyse en solution aqueuse*(1). Par suite, le choix de la *méthode* d'obtention *optimale* doit prendre en compte ces *tendances générales* autant que les *particularités* de chaque métal et des *minerais* le contenant.

➢ Le **béryllium** est extrait le plus souvent sous forme *complexée*, comme *tétrafluorobéryllate de sodium* $Na_2[BeF_4]$, transformé ensuite en hydroxyde et oxyde.

La méthode plus ancienne, d'extraction du béryllium du minerai (l'aluminosilicate non-réactive *béryl*, $Al_2Be_6(Si_6O_{18})$) implique un traitement fortement endothermique (fusion alcaline) suivi d'un traitement acide (avec d'acide sulfurique) conduisant au sulfate soluble $Be(H_2O)_4SO_4$.

Un béryllium de *haute pureté* (utilisé dans l'industrie nucléaire) on obtient à partir de l'*acétate basique*, $Be_4O(Ac)_6$, par distillation à basse pression et décomposition thermique.

➢ Le **magnésium** est préparé soit par **l'électrolyse** du chlorure **$MgCl_2$ fondu** vers 750°C, soit par **réduction des oxydes** obtenus à partir de la calcination de la *dolomite*(MgO, CaO).

Ces *oxydes* peuvent être *réduits* aux métaux dans un four électrique vers 1600°C sous vide:

$$2(MgO + CaO) + FeSi \rightarrow 2Mg_{(g)} + Ca_2SiO_4 + Fe$$

L'*oxyde* de magnésium peut également être *réduit* par le *carbone* vers 2000°C (En refroidissant brusquement le mélange gazeux obtenu).

$$MgO_{(s)} + C_{(s)} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Mg_{(g)} + CO_{(g)}\ ^{(2)}$$

Enfin, l'ion Mg^{2+} de l'*eau de mer* peut être récupéré par *précipitation* de $Mg(OH)_2$ avec CaO ou encore par échange d'ions

$$Ca(OH)_2 + Mg^{2+}_{(aq)} \rightarrow Mg(OH)_2 + Ca^{2+}_{(aq)}$$

(1) On peut utiliser une cathode de mercure mais la récupération des métaux *2A* des ammalgames ainsi formés est difficile.

(2) T_f(°C) : MgO (2826); Mg(649) T_{ebb}(Mg) : 1105; les carbures se forment au dessus de 2200°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Le **calcium** s'obtient par *électrolyse* de $CaCl_2$ *fondu* vers 770°C. Il est possible également de *réduire* les *halogénures* par le *sodium*(1).

➢ Le **strontium** et le **baryum** s'obtiennent notamment à partir de leurs *oxydes*(2), par *aluminothermie* (réduction chimique par voie sèche avec l'aluminium comme agent réducteur)(3).

En ce qui concerne les **applications pratiques** des métaux du groupe **2A** et de leurs composés notons que les plus importants du point de vue pratique sont le magnésium et le calcium (en tant que métaux ou dérivés).

➢ Le **béryllium**, *allié* au cuivre (2%) il en améliore les propriétés mécaniques et physiques (*bronze de béryllium*).
Il est également utilisé dans les *réactions nucléaires* comme *modérateur de neutrons* et, en raison de sa *transparence*, comme *fenêtre* dans les tubes de rayons X.

Les *composés* du béryllium, surtout *pulvérulents*, sont très *toxiques*(4).

➢ Le **magnésium**, étant stable à l'air(5), très léger(6), d'usinage facile et avec des qualités mécaniques améliorables par incorporation d'aluminium, de zinc etc., est utilisé dans les *industries aéronautiques et automobile*.
Il est utilisé également pour la *protection électrochimique* contre la *corrosion* et comme *agent réducteur* dans la préparation (par *aluminothermie*) d'un certain nombre de métaux (V, Cr, Mn, Be, Sr, Ba, Ti).
L'affinité du magnésium pour l'oxygène le fait utiliser dans les *lampes éclair* et en *soudure magnésothermique*.
L'oxyde **MgO** est un composé *réfractaire* utilisé souvent à ce titre.
Les *composés organo-magnésiens mixtes* (Grignard), **RMgX** sont utilisés dans la *synthèse organique*.

Le **calcium** en tant que **métal** est utilisé comme *agent désoxydant et désulfurant* dans la *métallurgie*, pour parfaire le *vide dans les tubes électroniques* (par fixation de l'oxygène et d'azote) et comme *agent réducteur* (*calciothermie*) dans la préparation d'*uranium*, par exemple (à partir de UO_2).

---

(1) $\varepsilon^0_{(Na^+/Na)} = -3,03V$; $\varepsilon^0_{(Mg^{2+}/Mg)} = -2,37V$

(2) Les chlorures de Sr et Ba fondus ont la tendance de former des solutions colloïdales, défavorisant l'obtention des métaux par leur électrolyse.

(3) Paragraphe V.3 (diagramme d'Ellingham).

(4) Donnent la maladie *bérylliose*.

(5) En raison de la formation d'un film protecteur d'oxyde à la surface.

(6) m_v: Mg (1,74 g/cm^3); Al (2,7); Fe (7,8).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le *carbonate*, **$CaCO_3$**, est très largement utilisé:

- *materiaux de construction*, directement ou indirectement, en tant que constituant des ciments;
- dans *l'industrie de l'acier* (élimination P, S, Si);
- *traitement des eaux* (adoucissement, précipitation des impuretés);
- *fabrication de NaOH* par caustification de Na_2CO_3;
- *industrie du verre*, du *papier*, *alimentaire*;
- rôle antiacide etc.

Le *gypse*, **$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**, est également un *matérieu* de première importance. Il se déshydrate partiellement vers 150°C donnant le *plaître*, *$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$*, qui, avec de l'eau, se transforme en dihydrate (*prise de plaître*).

L'*oxyde*, **CaO**, est utilisé comme *matériau réfractaire* ($T_f = 2613^0C$).

L'*hydroxyde*, **$Ca(OH)_2$**, est utilisé en *pétrolochimie* (pour absorber les gaz acides), en *sucrerie*, (pour la *caustification* du carbonate disodique), en *agriculture* (pour augmenter le pH des terrains acides), en *constructions*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VIII. LES METAUX DU BLOC P

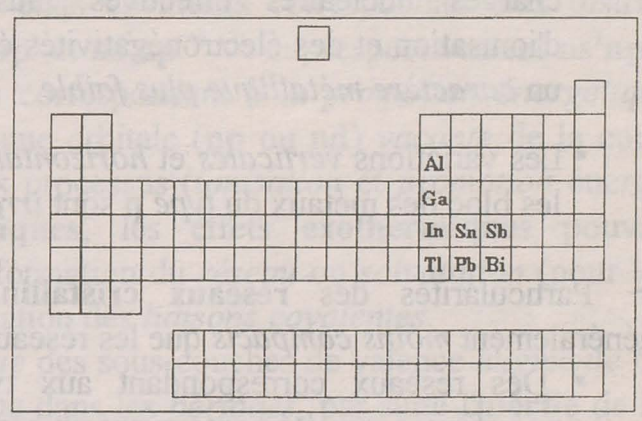


Figure VIII.1

VIII.1. Généralités sur les métaux du type p

Les métaux ayant l'électron distinctif dans une sous-couche de valence **p** appartiennent, comme les métaux *du type* **s**, à la catégorie des éléments dits **réprésentatifs**; d'où certaines caractéristiques *communes* des métaux des *types* **s** et **p** (notamment la même configuration électronique de la couche de valence dans un groupe donné et la relation directe entre cette configuration et les états ioniques et covalents des métaux concernés).

Mais, par opposition aux métaux du *type* **s** (qui forment des *groupes compacts* métalliques, *1A* et *2A*, *homogènes* sur le plan *fonctionnel*, et avec des *évolutions* assez *régulières* et raisonnables dans un groupe et au passage d'un groupe à l'autre), dans le cas des métaux du *bloc* **p** (situés dans des groupes[1] contenant, à côté des métaux, des métaloïdes et des non-métaux[2]) les variations *verticale* et *horizontale* des propriétés physiques et chimiques sont sensiblement *moins régulières*. Autrement dit, le *bloc* des métaux du *type* **p** est *moins homogène*, sur le plan fonctionnel, que le *bloc* **s**. Les *facteurs* contribuant à la variation irégulière des propriétés dans le *bloc* des métaux du *type* **p** et leurs *tendances générales* sont:

➢ Les **tailles** atomiques et ioniques

- Les atomes et les ions des métaux du *type* **p** sont sensiblement *moins volumineux* que ceux du *type* **s** situés dans la même période[3].

(1) Dans les groupes *3B, 4B,* et *5B*, donc vers l'extrémité *droite* du tableau périodique.

(2) Par exemple, dans le groupe *4B* on a *C* (non-métal); *Si, Ge* (métaloïdes, semi - conducteurs); *Sn, Pb* (métaux, mais Sn présente également une variété cristalline non-métallique).

(3) Par exemple, rayons atomiques (pm):

Rb	Sr	In	Sn	Sb
216	191	150	140	141

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Les tailles atomiques plus petites sont généralement associées à des charges nucléaires effectives plus élevées, à des énergies d'ionisation et des électronégativités également plus élevées, donc à un *caractère métallique plus faible*.

- Les variations *verticales* et *horizontales* des rayons atomiques dans les bloc des métaux du *type* **p** sont *irrégulières*(1) (tableau VIII.1).

➢ Particularités des **réseaux cristallins** des métaux du *type* **p**, généralement *moins compacts* que les réseaux des métaux du *bloc* **s**:

- Des réseaux correspondant aux types d'*empilement compacts* spécifiques aux éléments ayant un caractère métallique marqué sont rencontrés seulement dans le cas d'*aluminium*, de *thallium* et du *plomb* (*maille* **cfc**, *empilement* **ccp**, le *plomb* présentant également une deuxième variété, ayant un empilement *hexagonal* presque compact). Ces réseaux sont toutefois *moins compacts* que les réseaux métalliques typiques. Par exemple, dans le cas d'*aluminium*, le rayon métallique réel (143 pm) est sensiblement plus court que le rayon théorique, correspondant à un arrangement cubique vraiment compact (135 pm).
- Les autres métaux du *type* **p** présentent des réseaux cristallins *encore moins compacts*, par exemple: maille tétragonale à faces centrées dans le cas de l'*indium*; maille tétraédrique déformée dans le cas de la variété métallique de l'*étain* (l'*étain cendré*)(2); un cas particulier est celui de *gallium*, dont le réseau est formé de molécules Ga_2 qui se conservent même à l'état *fondu*.
- La *compacité réduite* des réseaux cristallins, associée également à un *caractère métallique moins marqué* se justifie donc par les empilements moins compacts ou par une participation *incomplète* des électrons de valence à la *liaison métallique* (partialle *ionisation* des atomes, par exemple Al^+, Tl^+, Pb^{2+}, In^+).

➢ La **configuration électronique**

- Les métaux du *type* **p** ont une couche de valence $\mathbf{ns^2np^x}$ (3), **x=1,2,3**, donc ils possèdent un, deux ou trois électrons (**p**) *célibataires* (et, par suite, **x-3** casses quantiques **np** *vides*).

(1) Les tailles atomiques sont largement sous l'influence de la configuration électronique (notamment des sous-couches immédiatement intérieures à la couche de valence).
(2) La variété cristalline non-métallique (l'*étain blanc*) cristallise sur le réseau du diamant.
(3) **n** est le nombre de la période, donc le *nombre quantique principal* des électrons de valence.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Par conséquence ils peuvent former, *théoriquement*, des **ions** M^{x+} et $M^{(x+2)+}$ (1) ou des états **covalents** correspondant aux distributions électroniques ns^2np^x et ns^1np^{x+1} (2) ou, respectivement $ns^1np^3nd^1$ (3), les deux dernièrs correspondant à la *promotion énergétique* d'un électron **ns** dans une orbitale (**np** ou **nd**) *vacante* de la couche de valence. Les deux processus (*ionisation* et *promotion* énergétique) sont **endothermiques**; les effets **exothermiques** pouvant les *compenser* sont: formation du *réseau* ou *solvatation* (pour les états *ioniques*) ou formation des *liaisons covalentes*.
- L'*écart énergétique* des sous-couches de valence *augmente* dans les *groupes* autant que dans les *périodes*, par suite l'**inertie** de la paire d'électrons ns^2 augmente dans le même sens.
- La grande majorité des métaux du *type* **p** (à l'unique exception d'aluminium) est située, dans le tableau périodique, *après les séries de transition*, donc ils possèdent une sous-couche $(n-1)d^{10}$(complètement *remplie*) immédiatement voisine (intérieure) à la couche de valence (ns^2np^x); les métaux du *type* **p** appartenant à la *sixième* période ont également une sous-couche intérieure **(n-2)f** complètement remplie ($4f^{14}$).
- Ces sous-couches intérieures sont, en grande mesure, responsables pour les *irrégularités* dans la variation *verticale* des *rayons* atomiques et ioniques des métaux du *type* **p**. *Le faible effet d'écran* des orbitales $(n-1)d^{10}$ et $(n-2)f^{14}$ conduit à leur **contraction** (et, par suite, à une augmentation verticale des rayons atomiques sensiblement plus faible que celle normalement attendue au passage entre les périodes 3-4 et 5-6).
- La *contraction* des orbitales **(n-1)d** et **(n-2)f** associé au *pouvoir pénétrant* marqué des électrons **ns** et même **np**(4) se traduisent dans les valeurs des *charges nucléaires effectives* des atomes ou des ions concernés.
- Les *charges nucléaires effectives* sont en *relation* assez *directe* avec les *énergies d'ionisation* des atomes, la *concentration* des *orbitales périphériques occupées* et, par suite, avec le caractère d'*acide* (de Lewis) de *classe* **a** ou **b**(5) des métaux concernés (à

(1) Par exemple: In^+, In^{3+}; Sn^{2+}, Sn^{4+}; Bi^{3+}, Bi^{5+} (théoriquement). Les métaux du type **p** ne peuvent pas former des ions $M^{(x+1)+}$; leur formation (hypothétique) serait immédiatement suivie de *dismutation*: $2M^{(x+1)+} \rightarrow M^{x+} + M^{(x+2)+}$.

(2) Dans le cas des métaux des groupes 3B et 4B.

(3) Dans le cas des métaux du groupe 5B.

(4) Pouvoir pénétrant: ns > np > nd > nf (paragraphe III.1).

(5) Paragraphe VI.2.3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

l'état élémentaire ou ionique): Z_{eff} élevées → énergies d'ionisation élevées, concentration électronique périphérique remarcable(1) et aptitude marquée d'accepter une paire d'électrons (caractère d'acide de *classe* **a**).

L'action de tous ces facteurs se reflète sur les *proprietés* physiques et chimiques des *métaux* (corps purs) ou de leurs *composés*. La *stabilité* et le *comportement* physique et chimique des *dérivés* est également sous la large influence des *groupements attachés* au métal.

VIII.2. Propriétés des éléments et corps purs

Les principales constantes concernant les métaux du type p (éléments et corps purs correspondants) sont présentées dans le tableau VIII.1.

Tableau VIII.1.

		Al (Z = 13)	Ga (Z = 31)	In (Z = 49)	Tl (Z = 81)	Sn (Z = 50)	Pb (Z = 82)	Sb (Z = 51)	Bi (Z=
Structure électronique (état fondamental)		[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
A_r		26,98	69,72	114,82	204,38	118,69	207,2	121,75	208,98
m_v (g/cm^3)		2.7	5,93	7,29	11,85	5,7	11,34	6,0	9,84
I (eV)	(1)	5,98	5,99	5,78	6,11	7,34	7,41	8,64	7,29
	(2)	18,83	20,51	18,87	20,43	14,63	15,03	16,53	16,69
	(3)	28,44	30,71	28,03	29,83	30,50	31,94	25,3	25,56
	(4)	119,99	64	54	48,50	40,73	43,32	44,2	45,3
	(5)					72,28	68,8	56	56,0
χ (AR/P)		1,47 / 1,61	1,82 / 1,81	1,49 / 1,78	144 / 1,62	1,72 / 1,96	1,55 / 1,87	1,82 / 2,05	1,67 / 2,02
r_c (pm)		125	125	150	155	140	150	141	152
r_i (pm)		53 / 67,5	61 / 76	7 / 94	89 / 102,5	69 / 83	- / 79	- / 74	- / 90
T_f (°C)		660,4	29	156	304	231,8	327,5	630	271,5
T_{dn} (°C)		2450,0	2070,0	2100,0	1390,0	2362,0	1620,0	1250,0	1560,0
ε^0 (V)	$M^{(x+2)+}/M$	-1,66	- 0,56	- 0,31	0,72	0,005	0,68	0,36	0,83
	M^{x+}/M	-	-	- 0,14	- 0,34	- 0,14	- 0,13	0,21	0,32
	$M^{(x+2)+}/M^{x+}$	-	-	- 0,45	1,26	0,15	1,46	0,58	1,60

Remarques:

A_r : masse atomique relative; m_v : masse volumique à 20°C;

I : énergies d'ionisation (en eV; 1 eV/atome = 96,4869 kJ/mol);

χ(AR/P) : électronégativités, échelle d'Allred - Rochow / échelle de Pauling;

(1) Traduite par un *écart énergétique* notable entre les orbitales **HO** (hautes occupée) et **BV** (*basse vacante*), associé, généralement, à l'*inertie* de la paire **ns²**, à une *faible conductibilité* électrique et à une tendance marquée vers le comportement d'*acide* (accepteur d'une paire d'électrons) de *classe* **a** (fort).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

r_c : rayons covalents (assimilables, approximativement, aux rayons atomiques);
r_i : rayons ioniques ($M^{(x+2)+}$) de Shannon et Prewitt pour les coordinances 4/6;
ε_0 : potentiels électrochimiques standard, en solution acide, pH = 0, à 298 K (pour Al, Ga, In, Tl, Sn il s'agit d'ions métalliques M^{n+}; pour Pb, Sb, Bi on a, en effet:

$$PbO_2 \xrightarrow{1,46} Pb^{2+} \xrightarrow{-0,13} Pb$$
$$Sb_2O_5 \xrightarrow{0,58} SbO^{+} \xrightarrow{0,21} Sb$$
$$Bi_2O_5 \xrightarrow{1,6} BiO^{+} \xrightarrow{0,32} Bi$$

Les valeurs des constantes présentées dans le tableau VIII.1. relèvent:

➢ L'augmentation *verticale* **irrégulière** des **tailles atomiques**.

- L'exemple le plus sugestif est représenté par les métaux du groupe **3B** (Al, Ga, In, Tl, relation attendue $r_{Al}<r_{Ga}<r_{In}<r_{Tl}$). En réalité, l'*augmentation* de taille atomique *attendue* au passage de la *troisième* à la *quatrième* période, en raison de l'augmentation des nombres des couches électroniques (Al: *[Ne] $3s^2 3p^1$*; Ga : *[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$*) est compensée par le faible effet d'écran des électrons remplissant la sous-couche **3d** (*contraction* **3d**); par suite, le rayon atomique du *gallium* est pratiquement *égal* au rayon d'*aluminium* (175pm). Des raisons similaires (*contraction* **4f**) justifient les rayons atomiques *très voisins* d'indium ([Kr] $4d^{10}5s^25p^1$, r_{In}=150pm) et du thallium ([Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$, r_{Tl}=155pm), la relation réele dans le groupe *3B* étant: $r_{Al}=r_{Ga}<r_{In}\cong r_{Tl}$.
- Dans les groupes *4B* et *5B*, pour des raisons similaires (*contraction* **4f**), l'augmentation de taille atomique au passage de la cinquième à la sixième période est sensiblement plus faible que dans le cas des métaux du *bloc* **s** correspondants (r_{Rb}=216pm, r_{Cs}=235pm, r_{Sn}=140pm, r_{Pb}=150pm, r_{Sb}=141pm, r_{Bi}=152pm).
- Dans le cas des **rayons ioniques** (des ions $\mathbf{M^{(2+x)+}}$), pour la *même coordinance*, les évolutions (*diminution horizontale*, *augmentation verticale*) sont *plus régulières* (les électrons **d** occupant, pour les ions des périodes *4* et *5*, des sous-couches *périphériques*). On doit observer l'*augmentation de la coordinance* (en raison des *répulsions* mutuelles des *ions négatifs* coordinés, les écartant de l'ion métallique).

➢ Les **températures de fusion** des métaux du *type* **p** sont généralement assez *basses* (valeurs extrêmes 29 ^{0}C pour le gallium; 660,4 ^{0}C pour l'aluminium). Ces valeurs, autant que leurs *variations* horizontales et verticales, plutôt *irrégulières*, sont liées à la *structure cristalline*, généralement peu compacte et hétérogène et à la variation irrégulière des rayons métalliques.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Un cas notamment intéressant est celui du *gallium*, dont la différence entre la température de fusion (29 ^{0}C) et la température d'ébullition (2070 ^{0}C) dépasse deux milles degrés Celsius, en raison du réseau formé de molécules Ga_2 qui se conservent à l'état fondu (la fusion implique la distruction des liaisons *faibles*, *intermoléculaires*; pendant l'ébullition, les liaisons qui se rompent sont des liaisons *intramoléculaires, fortes*).

➢ Les évolutions des tailles atomiques et ioniques sont en relation assez directe avec les évolutions des **énergies d'ionisation** et des **électronégativités**, également irrégulières, notamment l'évolution *verticale*.

- Ainsi, dans le cas des métaux **3B**, le plus relevant, l'évolution de la première énergie d'**ionisation** ($M_{(g)} \rightarrow M^{+}_{(g)}$) est: *Al* (5,98 eV) ≅*Ga* (5,99 eV) > *In* (5,78 eV) < *Tl* (6,11 eV); les énergies nécessaires à la transformation $M_{(g)} \rightarrow M^{3+}_{(g)}$ sont: *Al* (53,25 eV) < *Ga* (57,21 eV) > *In* (54,68 eV) < *Tl* (56,37 eV), pendant que l'évolution normale (correspondante aux tendances rencontrées dans le *bloc* **s**) serait: I_I, $I_I + I_{II} + I_{III}$: *Al* > *Ga* > *In* > *Tl*. En ce qui concerne l'**électronégativité**, dans le groupe 3B l'évolution est également assez irrégulière: *Al* < *Ga* > *In* > *Tl* (échelle d'Allred - Rochow).
- Les évolutions des énergies d'ionisation sont plutôt "anormales" dans le cas des métaux **4B** et **5B** également. Ainsi, les énergies nécessaires aux transformations $M_{(g)} \rightarrow M^{x+}_{(g)}$, $M_{(g)} \rightarrow M^{(x+2)+}_{(g)}$ *augmentent* entre l'*étain* et le *plomb*, respectivement entre l'*antimoine* et le *bismuth*(1), en s'*opposant* aux tendances signalées dans le *bloc* **s**.
- En somme, les *énergies d'ionisation* nécessaires pour l'obtention des ions $\mathbf{M^{x+}}$ et $\mathbf{M^{(x+2)+}}$ et les *électronégativités* des métaux du *type* **p** sont *supérieures* aux énergies nécessaires pour l'obtention des ions métalliques du *type* **s** (M^+, respectivement M^{2+}) et aux valeurs correspondantes des électronégativités, relevant le **caractère métallique plus faible** des métaux du *type* **p**.

➢ Les énergies nécessaires pour l'obtention des ions est relativement facilement à **compenser** par les effets *exothermiques* issues de la formation des *réseaux ioniques* ou de la *solvatation* dans les cas des ions $\mathbf{M^{x+}}$, mais beaucoup plus difficilement dans le cas des ions $\mathbf{M^{(x+2)+}}$, qui peuvent exister seulement dans des composés avec des *éléments fortement électronégatifs*, tels que *l'oxygène* ou le *fluor*.

(1) Energies d'ionisation (sommes, en eV): $M_{(g)} \rightarrow M^{2+}_{(g)}$: 21,97 (Sn), 22,44 (Pb); $M_{(g)} \rightarrow M^{4+}_{(g)}$: 93,2 (Sn), 97,7 (Pb); $M_{(g)} \rightarrow M^{3+}_{(g)}$: 40,47 (Sb), 49,54 (Bi); $M_{(g)} \rightarrow M^{5+}_{(g)}$: 140,67 (Sb), 159,84 (Bi).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Par exemple, dans le groupe **3B** les ions $\mathbf{M^{3+}}$ existent sous forme fortement *hydratée* (comme le béryllium dans le groupe *2A*) ou notamment dans des fluorures $\mathbf{MF_3}$ (noter que le composé TlI_3 est, en fait, $Tl^+I_3^-$); ainsi que les composés correspondants au degré d'oxydation (+**III**) des métaux sont, dans leurs plupart, **covalents**.
- Dans le groupe **4B** la formation des ions $\mathbf{M^{4+}}$ exige des énegies d'ionisation très élevées, dont la compensation suppose des effets exothermiques également très élevés. Toutefois, le *plomb* et l'*étain* forment un nombre réduit de composés correspondant au degré d'oxydation +**IV** du métal (tels que SnF_4 et PbF_4), dont la nature peut être considérée comme *essentielement* **ionique** (les ions M^{4+} étant assez volumineux, leur pouvoir polarisant est faible, donc les liaisons covalents qu'ils peuvent engager sont faibles, ainsi que l'effet exothermique accompagnant la formation d'un réseau essentiellement ionique est plus marqué que celui correspondant à la formation des liaisons covalentes). On doit toutefois souligner que même des composés comme PbF_4 ne contiennent pas, en fait, des ions Pb^{4+}, la *charge réele* sur le plomb étant d'environ **+2,5**.
- Dans le groupe **5B**, l'*antimoine* et le *bismuth* dans le degré d'oxydation +**III** forment des composés avec un caractère **ionique** assez *marqué* (SbF_3, BiF_3, $BiCl_3$), les composés $\mathbf{MX_5}$ étant *essentiellement* **covalents**.

Donc, en somme, par comparaison avec les métaux du *bloc* **s**, l'*aptitude* des métaux du *bloc* **p** pour le type structural **covalent** est sensiblement **plus marquée**, le caractère **ionique** étant représenté notamment par les composés contenant le métal dans son degré d'oxydation **inférieur**.

➢ L'évolution *verticale* (de haut en bas) de la **stabilité** des deux **degrés d'oxydation** spécifique aux métaux du *type* **p** relève l'**augmentation** de la stabilité du degré d'oxydation **inférieur** (x+) avec la **diminution** simultanée de la stabilité du degré d'oxydation **supérieur** ((x+2)+). Ces tendances sont la conséquence de l'*amplification*, dans le même sens, des suivants **facteurs intrinsèques**:

- la somme des *énergies d'ionisation succesives*;
- l'*inertie* de la paire $\mathbf{ns^2}$;
- l'*écart énergétique* des sous-couches $\mathbf{ns^2}$, $\mathbf{np^x}$;
- l'*énergie de promotion* électronique $\mathbf{ns^2np^x \rightarrow ns^1np^{x+1}}$ (ou $\mathbf{ns^1np^3nd^1}$ lorsque $x = 3$).
- la *concentration* (caractère *non-diffus*) des orbitales *périphériques* occupées. Observons qu'une *forte* concentration électronique des orbitales périphériques *favorise* les etats *ioniques* autant que les états *covalents* du métal (conduisant à des *énergies réticulaires* /

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d'*hydratation* plus élevées ou, respectivement, à la formation des *liaisons covalentes* plus fortes).

L'*évolution* des différents degrés d'oxydation des métaux du *type* **p** peut être illustrée par les *exemples* suivants:

- Dans le groupe **3B** le *bore* (métalloïde) présente presque exclussivement le degré d'oxydation *+III* (dans des composés essentiellement covalents); dans le cas de l'*aluminium*, les composés contenant le métal dans le degré d'oxydation *+I* sont fortement *instables* (par exemple *AlCl* est stable seulement à des très hautes températures et dismute en $AlCl_3$ et *Al* au refroidissement), le degré d'oxydation *usuel* étant *+III* (dans des composés ioniques ou covalents); le *gallium* est, en apparence, divalent dans certains composés tel que $GaCl_2$ qui, en fait, est $Ga^+[GaCl_4]^-$ (donc les degrés d'oxydation *+I* et *+III* ont une stabilité *comparable*); la situation est *similaire* dans le cas d'*indium*; dans le cas du *thallium*, les plus stables sont les composés contenant *Tl(+I)*, généralement ioniques.
  Cette évolution est très bien illustrée par la réaction des métaux **3B** avec HCl:

$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3/2H_2$$
$$Tl + HCl \rightarrow TlCl + 1/2H_2$$

- Dans le groupe **4B** l'*étain Sn(+II)* peut exister sous forme d'ions Sn^{2+} très *réducteurs* (instables) et *Sn(+IV)* forme généralement des composés covalents, stables; le *plomb* est très *oxydant* (instable) sous forme *Pb(+IV)* le degré d'oxydation *usuel* étant *+II* (dans des composés généralement ioniques).
- Dans le groupe **5B**, l'*antimoine* et le *bismuth* peuvent former des ions M^{3+} rapidement hydrolysés (en SbO^+ et BiO^+); les degrés d'oxydation *+III* et *+V* ont une stabilité *comparable* dans le cas du *Sb*; *Bi* forme le plus fréquemment des composés *Bi(+III)*.

➢ La **stabilité** d'un certain degré d'oxydation d'un métal donné peut être déterminée également par des **facteurs extrinsèques**, respectivement la *nature des groupements attachés*) dont l'influence peut être interpretée dans les termes de la **théorie acido-basique généralisée** ou de la théorie d'**oxydo-réduction** et, en certains cas, par la contribution des **effets stériques**.

- Ainsi, la formation de composés *acide de classe* **a** - *base de classe* **a** (unis par des *liaisons fortes*)peut stabiliser des degrés d'oxydation autrement peu stables. Par exemple Tl^{3+} (instable, *acide* de classe **a)** forme le composé stable TlF_3 (F^- étant une *base* de classe **a**),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pendant que TlI_3 est, en fait, $Tl^+I_3^-$ (où Tl^+ est un *acide* de classe **b** et I_3^- est une *base* de classe **b**).

- D'autre part, $PbBr_4$ et PbI_4 n'existent pas, en raison du fort caractère oxydant du Pb (+IV) associé au caractère réducteur de Br^- et I^-, l'effet stérique (répulsif) des ions X^- volumineux étant également important.

➢ Les **potentiels électrochimiques** des métaux du *type* **p** relèvent, généralement, un *caractère réducteur* sensiblement *moins marqué* que celui des métaux du *bloc* **s**.

- Des valeurs ε_A^0 (1) *négatives* sont rencontrées seulement dans le cas des couples Al^{3+}/Al, Ga^{3+}/Ga, In^{3+}/In, In^{3+}/In^+, Tl^+/Tl, Sn^{2+}/Sn, Pb^{2+}/Pb, mais avec l'exception du couple Al^{3+}/Al ($\varepsilon_A^0 = -1{,}66$ V) les potentiels ε_A^0 se situent *au-dessous* ou *très près* de la *surtension* exigée par des raisons *cinétiques* (0,5 V).
- Le *caractère réducteur* de certains de ces couples est *renforcé* en *milieu basique* (par exemple ε_B^0 (1) : $AlO_{3(aq)}^{3-}/Al$ (-2,35 V), $GaO_{3(aq)}^{3-}/Ga$ (-1,22 V), $SnO_{2(aq)}^{2-}/Sn$ (-0,91 V), PbO/Pb (-0,58 V), $SbO_{2(aq)}^{-}/Sb$ (-0,66 V). De plus, des couples plutôt *oxydants* en milieu *fortement acide* deviennent plus ou moins *réducteurs* en milieu *fortement basique*: $\varepsilon_A^0(Sn^{4+}/Sn) = 0,15$,

$$\varepsilon_B^0(Sn(OH)_6^{2-}/SnO_2^{2-}) = -0{,}90;\ \varepsilon_A^0(SbO^+/Sb) = 0,21,$$
$$\varepsilon_B^0(SbO_2^-/Sb) = -0,66;\ \varepsilon_A^0(BiO^+/Bi) = 0,32,\ \varepsilon_B^0(Bi_2O_3/Bi) = -0,4V\ .$$

- Des raisons de *surtension* (dues au *métal* autant qu'au *gaz* dégagé) rendent, en certaines conditions, certains métaux du *type* **p** *inactifs* du point de vue *électrochimique*. Ainsi, en conditions normalles l'aluminium, le gallium et l'indium se recouvrent d'une mince *couche protectrice* ($1 \cdot 10^{-5}$ m) d'oxyde; l'*aluminium* devient très réactif (s'oxydant rapidement en profondeur et réagissant sur l'eau, à froid, avec déplacement du dihydrogène) seulement lorsque la couche protectrice d'oxyde est enlevée et sa reformation est empêchée (par amalgamation); sous forme de *poudre* il explose dans l'oxygène liquide. Le *gallium* et l'*indium*, stables dans l'air, réagissent sur l'eau seulement dans la présence d'un excès d'oxygène dissolu. Les autres métaux du type **p** sont également *stables* dans l'air, le *thallium* étant relativement plus réactif (s'oxydant superficiellement).

(1) ε_A^0, ε_B^0 :potentiels électrochimiques standard, à pH=0 (ε_A^0), respectivement à pH=14 (ε_B^0).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ En somme, dans le bloc des métaux du type p le caractère métallique est généralement plus faible que dans le bloc , mais devient plus marqué au four et à mesure qu'on descend dans les groupes. Cette tendance est illustrée par la réaction sur les acides et les bases.

- Par exemple, dans le groupe 3B, l'aluminium et le gallium (ayant un caractère amphotère) réagissent sur les bases:
  $M + 3H_2O + 3OH^- \rightarrow [M(OH)_6]^{3-} + 3/2H_2$ (M = Al, Ga)
  L'indium et, particulièrement, le thallium, sont stables dans les solutions alcalines en l'absence des oxydants forts.
- Dans le groupe **4B**, cette évolution est illusstrée par la réaction sur l'acide nitrique: le *plomb*, ayant un caractère métallique marqué forme le nitrate $Pb(NO_3)_2$, indépendent de la concentration de l'acide, pendant que l'*étain* (dont le caractère métallique est plus faible), forme le nitrate $Sn(NO_3)_2$ seulement en solution acide diluée; en présence d'acide nitrique concentré, il forme l'oxyde hydraté (acide) x $SnO_2 \cdot$ y H_2O.

VIII.3. Composés chimiques des métaux du type p

Les composés chimiques les plus *communs* formés par les métaux du *type* **p** sont les *hydrures*, les *halogénures* et les *oxydes*. Comme *tendance générale*, l'obtention de ces composés (exigeant des conditions assez énergiques) et leurs nature et propriétés reflètent le caractère métallique plus *faible* des métaux du *type* **p**.

Hydrures

Aucun des métaux du *type* **p** ne réagit pas *directement* sur le *dihydrogène* mais, toutefois, *tous* présentent des *hydrures*.

➢ Les métaux **3B** forment, généralement, des hydrures covalents avec des structures *polymères*, $(\mathbf{MH_3})_n$, *électroniquement déficientes*, avec des atomes d'hydrogène en *pont*, autant que des hydrures *complexes* $\mathbf{Li[MH_4]}$, M = Al, Ga.

Par exemple, l'hydrure d'aluminium (polymère blanc) peut être préparé à partir de LiH et $AlCl_3$, dans éther:

$$3nLiH + {}_n AlCl_3 \rightarrow (AlH_3)_n + 3nLiCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En excès de LiH on obtient l'hydrure complexe, $Li[AlH_4]$.
Les hydrures complexes $Li[MH_4]$, notamment $Li[AlH_4]$, sont utilisés dans la synthèsse organique (dans des solvants non aqueux) grace à leur caractère réducteur fort et très sélectif (ils réduisent les groupements fonctionnels mais par les liaisons doubles C=C); ils sont facilement hydrolysés:

$$Li[AlH_4] + 4HOH \rightarrow Li^+ + Al(OH)_3 + 4H_2$$

➢ Les métaux **4B** forment des hydrures covalents, $\mathbf{MH_4}$, tétraédriques ($M^{\vartheta+} - H^{\vartheta-}$); leur préparation est assez difficile (à partir des halogénures et $Li[AlH_4]$[1] ou par réduction cathodique). L'étain présente également un hydrure $\mathbf{Sn_2H_6}$, contenant une liaison Sn-Sn (énergie de liaison 151kJ/mol).

Ces hydrures présentent une faible stabilité thermique[2] et leur hydrolyse (en milieu alcalin) conduit à la formation des oxydes correspondants.

L'hydrolyse suppose l'attaque des molécules d'eau (par les paires non-liantes) et l'augmentation de la coordinance du métal (de 4 à 6) par la formation d'un intermédiaire $MH_4(H_2O)_2$, octaédrique (les orbitales **d** vacantes de la couche de valence du métal peuvent accepter les paires non-liantes des molécules d'eau).

➢ Les métaux du groupe **5B** forment des hydrures volatils $\mathbf{MH_3}$, avec une très faible stabilité, inflammables et extrêmement toxiques; ils sont des agents réducteurs très forts. Par décomposition ils forment un miroir métallique. Les températures d'ébullition $SbH_3 < BiH_3$.

Halogénures

➢ Tous les métaux **3B** forment des *trihalogénures* $\mathbf{MX_3}$ qui, à l'exception de TlI_3 ($Tl^+I_3^-$) contiennent le métal dans le degré d'oxydation *+III*. Il y a un bilan très subtile des caractères ionique / covalent de ces composés:

- Tous les *fluorures* $\mathbf{MF_3}$ (M = Al, Ga, In, Tl) sont *ioniques*, ayant des températures de fusion élevées[3].
- La nature des *chlorures* $\mathbf{MCl_3}$ est plus diverse: le trichlorure $\mathbf{AlCl_3}$ forme, à l'état *solide*, un réseau en couches, à caractère *ionique* marqué, où l'aluminium est hexacoordiné; à l'état liquide (T_f=192,4 ^{0}C) se forment des *molécules binucléaires* Al_2Cl_6[4] qui

(1) $MCl_4 + Li[AlH_4] \rightarrow MH_4 + LiCl + AlCl_3$.
(2) SnH_4 se décompose à la température ambiante, PbH_4 à 0 ^{0}C ($MH_4 \rightarrow M + 2H_2$).
(3) Par exemple T_f (^{0}C) : 1291 (AlF_3), 1170 (InF_3).
(4) Avec deux atomes de chlore en pont.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sont présentes à l'état *gazeux* également (à température relativement basse), en *équilibre* avec les molécules $AlCl_3$; à température élevée se forment exclusivement des molécules $AlCl_3$, *trigonales planes* (figure VIII.2).

$$AlCl_{3(s)} \xrightarrow{192^oC} Al_2Cl_{6(l)} \rightarrow Al_2Cl_{6(g)} + AlCl_{3(g)} \xrightarrow{800^oC} AlCl_{3(g)}$$

ionique covalent

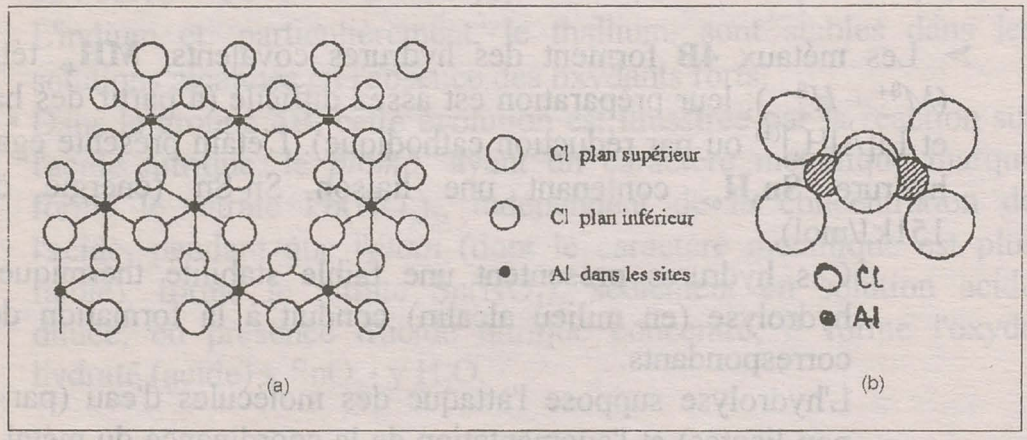


Figure VIII.2. a) $AlCl_3$ solide (réseau ionique en couches).
b) Al_2Cl_6.

- Les trichlorures $\mathbf{MCl_3}$ (M = Ga, In, Tl), les tribromures $\mathbf{MBr_3}$ (M=Al, Ga, Tl) et les triiodures $\mathbf{MI_3}$ (M = Al, Ga) sont covalents (réseaux formés de molécules M_2X_6 dans les cas de $AlBr_3$, AlI_3, $GaCl_3$ et de molécules MX_3 pour les autres).
- Les trihalogénures $\mathbf{MX_3}$ *anhydres* peuvent être préparés généralement(1) par la réaction d'entre le métal M et le halogénure d'hydrogène concernés, par exemple:

$$Al + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3/2H_2$$

- Les trihalogénures *hydratés*, par exemple $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (qui cristallisent dans les solutions aqueuses acides) ne forment pas, généralement, par rechauffage, les halogénures anhydres; ils se décomposent, progressivement, jusqu'à l'*oxyde*, par exemple:

$$[Al(H_2O)_6]Cl_3 \xrightarrow{-HCl} [Al(OH)(H_2O)_5]Cl_2 \xrightarrow{-HCl} [Al(OH)_2(H_2O)_4]Cl \rightarrow \xrightarrow{-HCl} Al(OH)_3 \cdot 3H_2O \xrightarrow{-xH_2O} Al_2O_3$$

- Les trihalogénures $\mathbf{MX_3}$ sont généralement très *solubles* dans l'eau, les ions M^{3+} sont fortement *hydratés* et presentent une *hydrolyse acide* (comme $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ dans le groupe *2A*); dans le cas des halogénures d'*aluminium* et de *gallium*, par exemple:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H_3O^+$$

(1) A l'exception des trihalogénures du thallium (TlX_3, X = F, Cl, Br), qui sont préparés par l'oxydation des monohalogénures (resultés dans la réaction Tl + HX).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les sels d'*indium* et de *thallium* donnent des solutions *neutres*.
Les monohalogénures **MX** formés par les métaux **3B** sont (à l'exception de ceux du thallium, TlX), moins stables que les trihalogénures.

➢ Les métaux du groupe **4B** forment des *tétrahalogénures* $\mathbf{MX_4}$ autant que des *dihalogénures* $\mathbf{MX_2}$.
Les *tétrahalogénures* $\mathbf{MX_4}$ sont présentés dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII.2. Tétrahalogénures des métaux **4B**.

MX_4	Aspect, paramètres
SnF_4	solide blanc, T_f (subl) = 705 °C
$SnCl_4$	liquide incolore, T_{ebn} = 114 °C
$SnBr_4$	solide (cristallin) blanc, T_f = 33 °C
SnI_4	cristaux oranges, T_f = 144 °C
PbF_4	cristaux jaunes, T_f = 600 °C
$PbCl_4$	huile jaune, thermiquement instable

- Par suite, à l'exception des *fluorures* SnF_4, $PbFl_4$ (ioniques), les autres tétrahalogénures sont *covalents*
- Les tétrachlorures $SnCl_4$ et $PbCl_4$, en solution aqueuse diluée, faiblement acide, présentent une hydrolyse incomplète (qui peut être considerée comme une addition de l'acide respectif), par exemple:

$$SnCl_4 + 2HCl \rightarrow H_2[SnCl_6]$$

- $PbCl_4$ est instable: $PbCl_4 \rightarrow PbCl_2 + Cl_2$

Les *dihalogénures*, $\mathbf{MX_2}$, sont prédominant *ioniques*.
- $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ forme des cristaux blancs, facilement solubles dans l'eau; ils est un agent réducteur très fort.
- Les dihalogénures du plomb sont moins solubles à froid (plus solubles à chaud); PbI_2 (réseau CdI_2) présente le phénomène de thermochromisme (est jaune à froid et brune-rougeâtre à chaud).

➢ Les métaux **5B** forment tous les *trihalogénures* $\mathbf{MX_3}$.
- BiF_3 est ionique, $BiCl_3$, $BiBr_3$ et SbF_3 sont prédominant ioniques, les autres ayant un caractère intermédiaire, ionique / covalent. Cette évolution est illustrée par leur *hydrolyse*:

$$SbCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3SbO_3 + 3HCl$$
$$BiCl_3 + H_2O \rightarrow BiO^+ + 3Cl^- + 2H^+$$

Les seuls *pentahalogénures* $\mathbf{MX_5}$ connus sont BiF_5 (très réactif, température de fusion basse), SbF_5 et $SbCl_5$ (covalents, géométrie moléculaire de bipyramide trigonale).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Oxydes et hydroxydes

➢ Dans le groupe **3B**:

► L'**aluminium** forme (par l'oxydation du métal en poudre ou par la déhydratation de l'hydroxyde) *l'alumine*, Al_2O_3, qui existe sous deux formes cristallines différentes, $Al_2O_3\alpha$ (*corindon*) et $Al_2O_3\gamma$, moins stable.

▪ La structure de $Al_2O_3\alpha$ peut être décrite comme un empilement *hcp* d'ions O^{2-} avec les cations Al^{3+} dans les deux tiers des sites octaédriques. Le corindon est un composé très dur, inerte, isolant, fondant à 2045 ^{0}C. Le remplacement dans son réseau de quelques ions Al^{3+} (0,04 à 0,05%) par des cations de transition permet d'obtenir des *gemmes* de couleurs variées, par exemple le *saphir* (bleu) avec Fe (II) ou Fe (III) et Ti (IV), le *rubis* (rouge) avec Cr (III).

Ces gemmes naturelles peuvent être synthtisées en fondant l'alun d'aluminium et ammonium Al $[NH_4(SO_4)_2] \cdot 12H_2O$ avec les oxydes de chrome, fer, titane etc. dans la flamme d'un chalumeau oxhydrique (procédé Verneuil).

▪ La structure de $Al_2O_3\gamma$ est du type *spinelle* avec défauts (lacunes).

► L'*hydroxyde d'aluminium* existe sous deux stoechiométries différentes: AlOOH et $Al(OH)_3$.

▪ La forme naturelle (α) de **AlOOH** est le *diaspore*. Une forme γ (*bohemite*) est obtenue par addition d'ammoniac à une solution bouillante contenant Al^{3+}.

▪ La forme naturelle (γ) de **$Al(OH)_3$** est la *gibbsite*. Une forme α (*bayerite*) est obtenue par passage de dioxyde de carbone dans une solution d'ions aluminate:

$$2[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + CO_2 \rightarrow 2Al(OH)_3 + CO_3^{2-} + 5H_2O$$

Ces préparations illustrent bien le rôle **amphotère** des hydroxydes d'aluminium, c'est-à-dire leur possibilité de réaction sur $H^+_{(aq)}$ et OH^- avec *solubilisation*.

$Al(OH)_3$	,	Al O OH (ou Al_2O_3)
$\downarrow H^+_{(aq)}$		$OH^- \downarrow$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$		$[Al(OH)_4(H_2O)]^-$
cation Al^{3+}		anion aluminate
hydraté (octaédrique)		(AlO_2^- hydraté [1])

Le cation $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ est un acide faible. Le couple $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ / $[AlOH(H_2O)_5]^{2+}$ a un pK_A de 5 [2]; l'augmentation du pH conduit à $[Al(OH)_2(H_2O)_4]^+$, qui peut se dimériser par deux ponts hydroxyle

(1) Les ions aluminate hydratés, $AlO_2^- \cdot 2H_2O$, $AlO_3^{3-} \cdot 3H_2O$ peuvent être écrits également $[Al(OH)_4]^-$ et $[Al(OH)_6]^{3-}$.

(2) Par comparaison, l'acide acétique (faible) a un pK_A de 4,75.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

en $[(H_2O)_4Al(OH)_2Al(H_2O)_4]^{4+}$. Ce processus se poursuit jusqu'à la précipitation de l'hydroxyde.

L'*amphotérisme* peut être observé également à l'*état fondu*:

$$Al_2O_3 + 3SiO_2 \rightarrow Al_2(SiO_3)_3$$
$$Al_2O_3 + CaO \rightarrow Ca(AlO_2)_2$$

► Le **gallium** et l'**indium** forment des *oxydes* et des *hydroxydes* similaires, **amphotères**. Les *hydroxydes* (gélatineux), par dissolution dans les bases fortes forment des *gallates* ($GaO^-\cdot 2H_2O$) et des *indates* ($InO^-\cdot 2H_2O$). L'amphotérisme est plus faible dans le cas de In_2O_3 (et $In(OH)_3$).

- La calcination des *hydroxydes* $M(OH)_3$ (M = Al, Ga, In) conduit à la formation des oxydes $\mathbf{M_2O_3}$ correspondants.
- Les oxydes inférieurs $\mathbf{M_2O}$ (M = Al, Ga, In) peuvent être obtenus par la *réduction thermique* (1), sous vide, des oxydes $\mathbf{M_2O_3}$ correspondants.

Le **trioxyde de dithallium** (*sesquioxyde* de thallium) $\mathbf{Tl_2O_3}$ est essentiellement *basique* (il ne forme pas des hydrates). L'oxyde inférieur, **TlO** est obtenu par la *calcination* de Tl_2O_3. **TlOH** est une *base forte* (encore plus forte que $\mathbf{Tl(OH)_3}$), similaire au KOH.

➢ Les métaux du groupe **4B** forment des *oxydes* $\mathbf{MO_2}$ et **MO**. Le plomb forme également l'oxyde $\mathbf{Pb_3O_4}$ ($Pb_2^{II}Pb^{IV}O_3$, rouge).

- Les dioxydes $\mathbf{SnO_2}$ et $\mathbf{PbO_2}$ sont *amphotères*; ils sont solubles dans des bases fortes avec formation d'*anions hydratés* ($SnO_3^-\cdot 3H_2O$ et $PbO_3^{2-}\cdot 3H_2O$) et dans des acides contenant des agents complexants (F^-, Cl^-) avec formation de $[SnX_6]^{2-}$, $[PbX_6]^{2-}$ ($X=F^-,Cl^-$)
- Le dioxyde de plomb, $\mathbf{PbO_2}$ (brun), est un *oxydant fort*, avec une faible stabilité thermique:

$$3PbO_2 \xrightarrow{344^oC} Pb_3O_4 + O_2$$
$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 1/2O_2 + H_2O$$

- On a pas des évidences pour l'existence des *hydroxydes* $M(OH)_4$ qui peuvent être mieux représentés comme des *oxydes hydratés* $\mathbf{MO_2\cdot xH_2O}$.
- Les *oxydes inférieurs*, **SnO** et **PbO** ont un caractère *ionique* (et *basique*) plus marqué que les oxydes MO_2 correspondants, étant, toutefois, **amphotères**. Les hydroxydes sont également amphotères (peu solubles dans l'eau, en solution acide forment des cations hydratés $[M(H_2O)_6]^{2+}$, en solution alcaline forme des anions hydratés $MO_2^{2-}\cdot 2H_2O$, ou $[M(OH)_4]^{2-}$).

(1) Agents réducteurs: Si pour Al_2O_3; Ga pour Ga_2O_3; H_2 pour In_2O_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les métaux du groupe **5B** forment des oxydes M_2O_3 et M_2O_5.

- Sb_2O_3 peut exister sous forme *dimère*, Sb_4O_6, avec la structure de P_4O_6 (arrangement *tétraédrique* des atomes d'antimoine avec six atomes d'oxygène au long des arêtes du tétraèdre Sb_4) ou sous forme *polymère*, $(Sb_2O_3)_n$ (structure polymérisée *en chaîne*[1]). Il a donc un caractère essentiellement covalent et *amphotère*.
- Bi_2O_3 ne forme pas des molécules dinucléaires et est un oxyde basique, avec un caractère ionique plus marqué.
- Sb_2O_5 forme des dimères Sb_4O_{10} (avec la structure de P_4O_{10}); ils est insoluble dans l'eau; en solution alcaline peut former des antimonates $[Sb(OH)_6]^-$.
- Bi_2O_5 est fortement instable ($Bi_2O_5 \rightarrow Bi_2O_3 + O_2$).

Quelques autres composés des métaux du type p

➢ Parmi les nombreux *sels* d'aluminium, le *sulfate double de potassium et d'aluminium hydraté* ou **alun** $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$[2] peut être mentionné. Son hydrolyse produit un dépôt de gel d'alumine.

Par extension, le terme d'**alun** s'applique à une *famille* de composés de formule générale $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$[2] où M^I est un alcalin, Ag^+, Tl^+, NH_4^+ et M^{III} peut être Al^{3+}, Ti^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}...

➢ **Les sels**, où se trouvent associés Al^{3+} (*acide faible*, de classe **b**) avec une *base forte*, de classe **a** (S^{2-}, N^{3-}, C^{4-}) soit Al_2S_3, **AlN**, Al_4C_3 ne sont pas stables en solution.

Al^{3+} réagit sur l'eau (base faible) pour donner sa *base conjuguée*, $Al(OH)_3$. La *base forte* du sel reagit sur l'eau (*acide*) en donnant son *acide conjuguée*: H_2S, NH_3, CH_4, par exemple:

$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

méthanide

➢ Parmi les **sels du plomb** les plus *solubles* sont le nitrate, $Pb(NO_3)_2$ et le diacétate, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Le sulfate, $PbSO_4$ est pratiquement insoluble dans l'eau, mais il est soluble en milieu fortement alcalin (NaOH).

$$PbSO_4 + 4OH^- + H_2O \rightarrow [Pb(OH)_4]^{2-}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)}$$

Les carbonates, $PbCO_3$ et $2PbCO_3Pb(OH)_2$ sont insolubles dans l'eau.
Le tétraacétate, $Pb(CH_3COO)_4$ est un agent oxydant fort.

➢ Le caractère d'*acide de Lewis* des ions $M^{(2+x)+}$ des métaux du type p et de certains de leurs *halogénures* conduit à la formation des **halogéno-**

(1) Paragraphe VI.1.
(2) Six molecules d'eau sont fixées sur chacun des deux cations.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

complexes $[MX_6]^{n-}$ (par exemple $[MX_6]^{3-}$, M = Al, Ga, In, Tl; X=F, Cl; $[MX_6]^{2-}$, M = Sn, Pb; X = F, Cl); avec une géométrie *octaédrique*; l'aluminium et le gallium forment également des halogénocomplexes **$[MX_4]^-$** *tétraédriques*.

➢ Les métaux du type **p** forment également des **complexes** avec des ligands ayant des atomes donneurs d'oxygène, les plus importants étant les **chélates** (par exemple avec l'acétylacétone, l'oxalate etc.).

VIII.4. Obtention des métaux du type p

Quelques applications pratiques

Les métaux **3B** sont obtenus notamment par l'*électrolyse* (réduction cathodique): en *milieu fondu* (cryolite, Na_3AlF_6, et alumine, Al_2O_3) dans le cas d'aluminium ou *en solution* (de leurs sels) pour les autres.

Les métaux **4B** sont obtenus par la *réduction thérmique* (avec du *coke*) de leurs oxydes obtenus, suivant le cas, à partir de leurs minerais, par enrichissement (SnO_2, casitérite), par grillage (PbS, galène) ou par calcination ($PbCO_3$, cérusite).

Les métaux **5B** sont obtenus, le plus frequémment, par *réduction chimique* par voie *humide*.

L'**aluminium** est actuellement le plus important des métaux *non ferreux*. Il est un métal assez tendre(1) et se travaille difficilement. Il est malléable et ductile et il possède une ténacité moyenne. En revanche, l'aluminium possède des propriétés d'*intérêt pratique* notable:

- la *faible masse volumique* justifie son emploi pour le matériel de transport, pour la construction mécanique et pour le batiment;
- la *bonne conductibilité électrique*(2) le fait utiliser pour le transport du courant et dans l'appareillage électrique; la *conductibilité thermique* et son caractère *non toxique* justifie son emploi pour les articles de ménage (alliages avec 1% nickel).
- les *propriétés mécaniques* assez médiocres d'aluminium peuvent être notablement *améliorées* par l'incorporation d'autres métaux, avec l'obtention des **alliages**, par exemple:
  - les *alliages de fonderie* tel l'**alpax** (à 13% de silicium), très fluides à l'état fondu;

(1) Dureté 2,75 contre 10 pour le bore.

(2) La résistivité d'aluminium est 60% de celle du cuivre mais l'aluminium est deux fois plus conducteur à masse égale.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- les *alliages de forge* et de *laminage* tel le **duraluminium** (4% Cu; 0,6% Mg; 0,4% Si);
- le **zircal** (8% Zn; 2% Mg; 1,5% Cu; 0,25% Cr), à caractéristiques *mécaniques* très élevées;
- les alliages pour les *conducteurs électriques*, tel l'**almelec** (0,7% Mg; 0,6% Si);
- les alliages très recents **aluminium-lithium**, très *légers* (aéronautique).

◆ le *caractère réducteur* justifie l'utilisation d'aluminium pour l'obtention des métaux réducteurs (**aluminothermie**).

Des nombreux **dérivés** d'aluminium présentent également une importance pratique notable:

- le *corindon* (Al_2O_3) est utilisé comme réfractaire, abrasif, catalyseur de déhydratation;
- les *gemmes* sont utilisées en bijouterie, comme pivots ou filières et pour les rubis dans des *lasers à rubis*;
- les *fibres d'alumine* sont utilisées dans des composites ou pour le tissage des textiles inerts;
- l'*alun* est utilisé en tannerie, papeterie et dans l'industrie textile.

En ce qui concerne les applications pratiques des autres métaux du type p et de leurs dérivés, citons notamment:

- l'**étain** (malléable et non toxique) pour des ambalages alimentaires et dans des alliages Sn-Pb; Sn-Cu; Sn-Pb-Sb-Cu;
- le **plomb**: instalations, appareillage chimique, alliages, acumulateurs électriques; les oxydes de plomb sont utilisés dans la tannerie et dans l'industrie de la verrerie et des émaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX. LES METAUX DU BLOC d

IX.1. Caractéristiques générales

Les métaux appartenant au *bloc d* (figure IX.1) sont appelés généralement *métaux de transition* parce que leurs propriétés sont *intermédiaires* entre celles des métaux du *bloc s* et celles des métaux du *bloc p*. La définition de l'UICPA[1] limite le champ des *métaux de transition*[2] aux éléments dont les *atomes* ont une **sous-couche d incomplète,** ou bien peuvent donner naissance à des *cations* à une sous-couche **d** incomplète.

Rappelons que, avec cette définition, les métaux du groupe 2B (Zn, Cd, Hg), avec une configuration électronique $(n\text{-}1)d^{10}ns^2$ (donc appartenant au bloc **d**) et dont les ions (M^{2+}) ont la configuration $(n\text{-}1)d^{10}ns^0$, ne sont pas des éléments de transition. En effet, leurs propriétés sont plutôt voisines aux celles de certains métaux du groupe 2A.

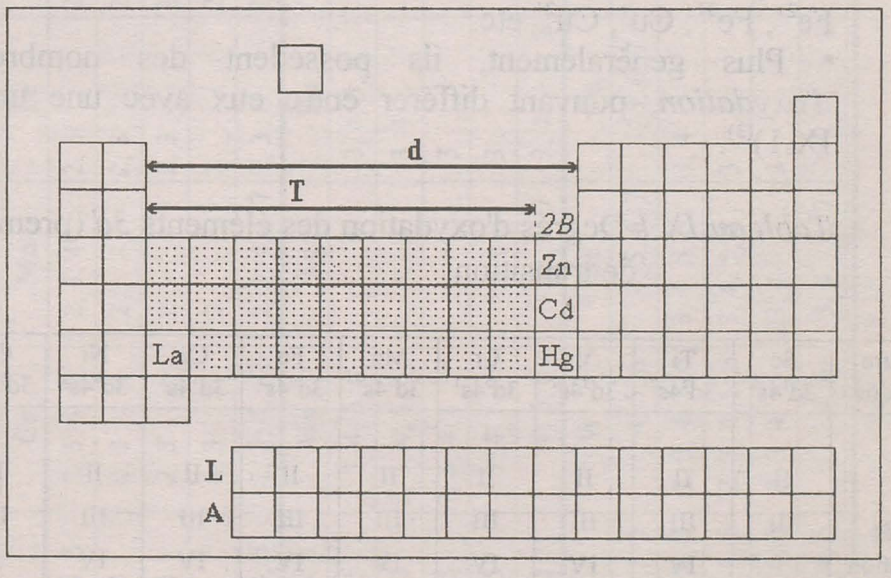


Figure IX.1. Le bloc des éléments du type *d*; T: éléments de transition.

Les métaux du type *d* forment donc *trois séries* de dix éléments situés au centre du tableau périodique; parmi eux, vingt six[3] (le quart environ des éléments connus) sont catalogués comme métaux de transition.

L'existance des électrons distinctifs dans une sous-couche *d* et notamment l'existance d'une sous-couche *d* incomplète, déterminent, dans une large mesure, des **propriétés communes** des éléments du type *d* et, notamment, des éléments de transition:

(1) Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.
(2) En raison de leurs propriétés.
(3) Le lanthane, La, Z = 41, est le premier therme des lanthanoïdes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les éléments du type *d* sont des **métaux** à *constantes physiques* généralement élevées[1], à *propriétés mécaniques*[1] marquées, bons *conducteurs*, formant des *alliages*.

▪ Les *volumes* (*rayons*) *atomiques* sont sensiblement moins larges que ceux des métaux du bloc *s*[2]. Par conséquence, les *masses volumiques* des métaux du type *d* sont élevées; en fait, le scandium (3,1 g/cm^3) et le titane (4,4 g/cm^3) sont les seuls dont la masse volumique est inférieure à 5 g/cm^3.

▪ Les *températures de fusion* et *d'ébullition* sont généralement très élevées. *Zn, Cd* et *Hg* sont des *exceptions* notables en raison de leurs sous-couche *(n-1)d* complètement remplie. A cette exception et à la celle de lanthane (T_f = 825^{0}C) et de l'argent (T_f = 960^{0}C) tous les autres fondent au-dessus de 1000 ^{0}C.

➢ Les métaux de transition présentent une **valence variable**.

▪ Ils peuvent donner naissance à plusieurs *ions* simples, par exemple Fe^{2+}, Fe^{3+}; Cu^+, Cu^{2+} etc.

▪ Plus généralement, ils possèdent des nombreux *degrés d'oxydation*, pouvant différer entre eux avec une unité (tableau IX.1)[3].

Tableau IX.1 Degrés d'oxydation des éléments *3d* (première série de transition.

Structure électronique	Sc $3d^14s^2$	Ti $3d^24s^2$	V $3d^34s^2$	Cr $3d^54s^1$	Mn $3d^54s^2$	Fe $3d^64s^2$	Co $3d^74s^2$	Ni $3d^84s^2$	Cu $3d^{10}4s^1$	Zn $3d^{10}4s^2$
Degrés d'oxydation				I					I	
	II	II	II	II	II	II	II	II	II	II
	III	III	III	III	III	III	III	III	III	
		IV	IV	IV	IV	IV	IV	IV		
			V	V	V	V	V			
				VI	VI	VI				
					VII					

De plus, plusieurs de ces éléments peuvent présenter le degré d'oxydation zéro ou un degré d'oxydation négatif dans certains complexes, notamment avec le monoxyde de carbon et le dipyridyle.

Quelques exemples de composés binaires contenant les métaux du bloc *d* dans leurs différents dégrés d'oxydation sont présentés dans le tableau IX.2.

(1) Sauf pour les exceptions.

(2) En raison de la charge nucléaire effective élevée.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau IX.2. Degrés d'oxydation des métaux du type *d* dans certains composés binaires[1].

	3 A	4 A	5 A	6 A	7 A	8 A			1 B	2 B
	Sc	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
F	3	3, 4	3, 4, 5	2, 3, 4, 5	2, 3, 4	2, 3	2, 3	2	2	2
Cl	3	2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3	2	2, 3	2	2	1, 2	2
Br		2, 3, 4	2, 3, 4	2, 3	2	2, 3	2	2	1, 2	2
I		2, 3, 4	2, 3	2, 3	2	2	2	2	1	2
O	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 4, 6	2, 3, 4, 7	2, 3	2, 3	2, 3, 4	1, 2	2
	Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
F	3	4	3, 4, 5	3, 4, 5, 6	6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5,6	2, 4	1, 2	2
Cl	3	1, 2, 3, 4	3, 4, 5	2, 3, 4, 5, 6	4, 6	3, 4	3	2	1	1, 2
Br	3	2, 3, 4	2, 3, 4, 5	2, 3, 4	-	3	3	2	1	2
I		2, 3, 4	2, 3, 4, 5	3, 4	-	3	3	2	1	2
O	3	4	2, 4, 5	4, 5, 6	4, 6, 7	3, 4 8	3, 4	2	1, 3	2
	La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
F	3	4	5	4, 5, 6	4, 5, 6, 7	4, 5, 6, 7	3, 4, 5, 6	4, 5, 6	3	1, 2
Cl	3	1, 3, 4	3, 4, 5	2, 3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4	3, 4	2, 3, 4	1, 3	1, 2
Br	3	3, 4	3, 4, 5	2, 3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3	3, 4	2, 3, 4	1, 3	1, 2
I	3	3, 4	3, 4, 5	2, 3, 4	2,3, 4	3	3, 4	2, 3, 4	1, 3	1, 2
O	3	4	4, 5	4, 6	3, 4, 6, 7	4 8	3, 4, 6	4	1, 3	2

(1)Pour des raisons d'éspace, les dégres d'oxydation sont représentes dans ce tableau (non-usuellement) avec des chiffres arabes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les métaux du type *d* sont **moins réactifs** que les métaux du bloc *s*. Leurs **énergies d'ionisation** est intermédiaire entre celles des métaux du bloc *s* et celles des méatux du bloc *p*. Généralement, les composés contenant les degrés d'oxydation *inférieurs* sont *ioniques* et ceux contenant les degrés d'oxydations *supérieurs* sont *covalents*. La variation de l'énergie d'ionisation au sein du bloc *d* est faible, rangeant entre 5 et 10 électron volts.

➢ Les composés ioniques et covalents des métaux de transition, à l'état solide ou en solution sont souvent **colorés**.

- La couleur est associée à la sous-couche électronique incomplètement occupée et à l'abilité de promotion des électrons *d* dans des états énergétiquement supérieurs (**transitions d-d**). Ces transitions correspondent à une différence d'énergie peu élevée, donc à une adsorbtion dans le domaine visible. La couleur d'un composé correspond à la radiation transmise (complémentaire à la radiation absorbée). Par exemple, Cu^{2+} (dans des sels solides ou à l'état hydraté) absorbant la lumière rouge, présente la couleur bleue.
- Par opposition, dans les blocs *s* et *p* les niveaux énergétiques concernés par les transitions électroniques sont sensiblement plus écartés; cet écart énergétique correspond au domaine ultraviolet et, par suite, les composés correspondants sont blancs (à l'état solide) ou incolores (en solution).

➢ De nombreux métaux de transition ou certains de leurs dérivés sont **paramagnétiques** (en raison des électrons à spin découplé). Le fer et le cobalt sont **ferromagnétiques**.

➢ Les métaux de transition et certains de leurs dérivés peuvent avoir d'importantes actions **catalytiques**.

Quelques exemples:

- en industrie:
  - fer activé (synthèse de NH_3);
  - platine rhodié (oxydation de NH_3);
  - V_2O_5 (oxydation de SO_2);
  - $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ (synthèse d'oléfines) etc.
- en biochimie:
  - vitamine B_{12}, comportant un atome de cobalt; molybdène et fer, présents dans les enzymes fixant le diazote (nitrogénase) etc.

➢ Les métaux de transition forment souvent des **composés non-stoechiométriques**, notamment avec les éléments appartenant au groupe 6B (O, S, Se, Te).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

· Ainsi, l'oxyde de fer (II) peut être représenté par la formule $\overline{FeO}$ qui indique une composition variable, comprise entre $Fe_{0,84}O$ et $Fe_{0,94}O$.
· Le vanadium et le selenium forment une série de composés rangeant entre $VSe_{0,98}$ et VSe_2 , représentés par les formules:
$\overline{VSe}$ ($VSe_{0,98}$ - $VSe_{1,2}$)
$\overline{V_2Se_3}$ ($VSe_{1,2}$ - $VSe_{1,6}$)
$\overline{VSe_2}$ ($VSe_{1,6}$ - VSe_2)

Ce phénomène de **non-stoechiométrie**, caractérisé par des structures et des proportions non-définies, est associé aux *degrés d'oxydation variables* et aux *défauts* des réseaux cristallins.

➢ Les éléments de transition forment un grand nombre de **composés de coordination** ou **complexes minéraux**, en raison de la densité de charge(1) élevée de leurs ions qui, de plus, possèdent des orbitales atomiques vacantes qui peuvent accepter les paires d'électrons données par les atomes des ligands.

Remarque:
Sur un plan général, on constate que les analogies chimiques sont, dans le tableau périodique, plutôt horizontales que verticales, surtout pour la première série de transition (par exemple pour Fe, Co et Ni). En revanche, les deux autres séries possèdent des analogies verticales plus marquées (par exemple, dans le groupe 4A, le zirconium, Z = 40 et le hafnium, Z=72 ont des propriétés très voisines et sont difficiles à séparer).

En ce qui concerne **l'abondance**, pour la première série de transition les éléments ayant des nombres atomiques pairs sont, généralement, plus abondants que ceux avec des nombres atomiques impairs(2). Les éléments appartenant à la deuxième et à la troisième séries de transition sont généralement moins abondants que ceux de la première série. Parmi les derniers six éléments des séries *4d* et *5d* (Te, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd; Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg) aucun ne dépasse pas 0,15 ppm(3) dans la croûte terrestre.

(1) Rapport charge / rayon ionique.
(2) Le manganèse représente une exception.
(3) Parties par million.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.2. Le groupe du scandium (3 A)

Tableau IX.3

Elément	Symbole	Configuration électronique	Degrés d'oxydation[1]
Scandium	Sc	[Ar] $3d^1 4s^2$	(II), **III**
Ytrium	Y	[Kr] $4d^1 5s^2$	**III**
Lanthane	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	**III**
Actinium	Ac	[Rn] $6s^1 7s^2$	**III**

Ces quatre éléments sont parfois groupés avec les quatorze lanthanoïdes et denommés ensemble "*terres rares*". Cette dénommination commune n'est pas tout à fait adéquate, étant donné que les éléments concernés appartiennent à des blocs différents et les métaux du groupe *3 A*, à l'exception de l'actinium (qui est radioactif) ne sont pas rares.

Les **propriétés** des métaux du groupe du scandium et de leurs dérivés présentent des analogies assez marquées:

➢ En solution, les éléments sont invariablement **trivalents**. Les ions $\mathbf{M^{3+}}$ ne possèdent pas des électrons célibataires, ainsi que les composés sont **incolores** et **diamagnétiques**.

Remarque:

On connaît un carbure de scandium ScC_2 (solide), considéré premièrement un composé du Sc(II). Les mésures de conductivité et magnétiques ont démontré qu'il contient des ions Sc^{3+}, C_2^{2-} et des électrons libres, fait confirmé par sa préparation et sa réaction sur l'eau:

$$Sc_2O_3 + C \xrightarrow{1000^0C} ScC_2 \xrightarrow{H_2O} C_2H_2 + Sc(OH)_3$$

➢ Les métaux sont **réactifs** et leurs températures de fusion sont élevées.

➢ Tous les métaux réagissent sur l'**eau** déplaçant le *dihydrogène* et formant des **hydroxydes**.

$$M + 3H_2O \rightarrow M(OH)_3 + 3/2H_2$$

- $Sc(OH)_3$ est une base plus faible que $Ca(OH)_2$ mais plus forte que $Al(OH)_3$ (amphotère).
- Dans la série $Sc(OH)_3$, $Y(OH)_3$, $La(OH)_3$, l'hydroxyde de lanthane est la base la plus forte[2].

(1) (II): degré d'oxydation instable ou incertain; **III**: degré d'oxydation le plus fréquent et le plus stable.

(2) La nature basique des éléments augmente avec la taille.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Les hydroxydes forment des sels avec les acides et réagissent sur le dioxyde de carbone.

$$2Y(OH)_3 + 3CO_2 \rightarrow Y_2(CO)_3 + 3H_2O$$

➢ Les **oxydes** ($\mathbf{M_2O_3}$) sont faiblement *basiques* et très stables[(1)]. Ils peuvent être obtenus par la décomposition thermique des hydroxydes ou des sels (carbonates, nitrates, sulfates).

➢ Les éléments réagissent sur l'hydrogène, formant des **hydrures** *non-stoechiométriques*, avec la formule $\mathbf{MH_{<3}}$, dont la composition exacte dépend de la température et de la pression de l'hydrogène. Ces hydrures contiennent probablement l'ion $\mathbf{H^-}$ et réagissent sur l'eau, avec dégagement de dihydrogène.

➢ En raison de la grande taille des ions, la tendance pour la formation de **complexes** est assez *faible*. Le scandium, dont l'ion Sc^{3+} est moins volumineux, a le pouvoir complexant le plus marqué; il forme des fluorures complexes et des composés de coordination avec des agents complexants forts (par exemple acétyle-acétone).

L'**extraction** des éléments est assez difficile, en raison de leurs températures de fusion élevées et de leurs propriétés chimiques (caractère réducteur marqué, stabilité thermique élevée des oxydes); de plus, leur séparation des lanthanoïdes est également difficile.

➢ Par suite, les éléments sont généralement obtenus par l'électrolyse des chlorures fondus, en présence de NaCl (pour abaisser la température de fusion) ou par réduction (par voie sèche) des oxydes ou chlorures avec sodium, potassium ou calcium.

➢ L'actinium est toujours associé avec le thorium et l'uranium; il présente deux *isotopes* naturels *radioactifs* ($t_{1/2}$= 22 ans, respectivement 6 heures, ce qui justifie sa rareté dans la nature).

IX.3. Le groupe du titane (4 A)

Tableau IX.4

Elément	Symbole	Configuration électronique	Degrés d'oxydation
Titane	Ti	[Ar] $3d^2 4s^2$	-I, 0, II,III,**IV**
Zirconium	Zr	[Kr] $4d^2 5s^2$	0, II,III,**IV**
Hafnium	Hf	[Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$	III,**IV**

(1) Par comparaison, enthalpies de formation (kcal/mole) : 400 (Al_2O_3), 450 (La_2O_3).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observons que l'hafnium suit immédiatement après la série des lanthanoïdes (*4f*); par conséquence, en raison de la contraction des lanthanoïdes les tailles atomiques et ioniques correspondantes des éléments *4d* (zirconium) et *5d* (hafnium) sont presque identiques (table IX.5), ce qui justifie l'analogie (verticale) marquée de leurs **propriétés**.

Table IX.5 Quelques constantes physiques et propriétés des éléments du groupe du titane.

Elément	Rayon ionique M^{4+} (Å)	Rayon covalente (Å)	T_f (^{0}C)	Abondance dans la croûte terrestre (p.p.m)
Titane	0,68	1,32	1725,0	4400,0
Zirconium	0,80	1,45	2100,0	220
Hafnium	0,80	1,44	2300,0	4,5

➢ **Degrés d'oxydation**

▪ Tous ces éléments présentent le degré d'oxydation stable **+IV**, dans des composés prédominant *covalents* (en raison du caractère polarisant fort des ions hypothetiques M^{4+})[(1)]. $TiCl_4$ est un liquide covalent, diamagnétique, fumant dans l'air.

▪ Les degrés d'oxydation **+III** et **+II** sont sensiblement moins stables et les composés correspondants sont des *agents réducteurs*; Sont connus Ti (III) et Ti (II) (stables seulement dans solution), mais ces degrés d'oxydation sont moins stables dans le cas de Zr et Hf. Les composés contenant *M (III)* et *M (II)* sont *ioniques* et *dismutent* facilement:

$$2Ti^{3+} \rightarrow Ti\ (IV) + Ti^{2+}$$
$$2Ti^{2+} \rightarrow Ti\ (IV) + Ti$$

$TiCl_3$ est ionique et paramagnétique; son électron célibataire peut être impliqué dans des *transitions d-d*, ce qui justifie la *couleur* rouge-pourpre.

▪ Les degrés d'oxydation **zero** et **-I** sont rencontrés dans des *complexes* avec le dipyridyle.

➢ **Composés simples**

A des températures supérieures à 600 ^{0}C les éléments forment, par réaction directe, des **oxydes MO_2**, des **halogénures MX_4**, des **nitrures** et des **carbures interstitiels**, ainsi que des **hydrures** de composition limitée à **MH_2**.

(1) A l'exception des oxydes MO_2 et des fluorures MF_4.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Les **oxydes MO_2** sont stables, non-volatils, prédominant *ioniques*, insolubles dans l'eau et refractaires. Leur caractère basique augmente dans le groupe, mais tous sont *amphotères*. Ils sont solubles dans les hydroxydes alcalins, formant des *titanates* (Na_2TiO_3, $Na_2Ti_2O_5$) et, moins facilement, des *zirconates* (Na_2ZrO_3) et des *hafniates* (Na_2HfO_3).
(L'oxyde TiO_2 est largement utilisé comme pigment blanc, les titanates de calcium et de fer sont connus dans des minerais ($CaTiO_3$ perovskyte; $FeTiO_3$ ilménite).

▪ Les éléments forment également des **peroxydes** par la réaction avec le peroxyde d'hydrogène.

▪ Parmi les **sels** formés de ces éléments, les *phosphates* sont *insolubles*, les *halogénures* **MX_4** *hydrolysent* en oxohalogénures MOX_2 ou oxydes MO_2.

▪ Les **hydrures MH_2** (obtenus à partir du métal en poudre) sont stables dans l'air et ne sont pas affectés par l'eau.

➢ **Composés complexes**
Les halogénures forment des hexafluorocomplexes:

$$MF_4 + 2KF \rightarrow K_2[MF_6]$$

et d'autres composés de coordination du type $MCl_4 2L$, où L est un ligand ayant comme atomes donneurs l'oxygène ou l'azote. L'aptitude pour la formation des complexes diminue de titane à hafnium.

Les **méthodes d'obtention** de ces métaux sont déterminées par leur abondance (table IX.5) et leurs propriétés physiques et chimiques.

➢ Le *titane* et le *zirconium* sont des éléments relativement abondants. Ils sont passifs à des températures peu élevées (en raison de formation d'une couche protectrice). Le titane se dissout lentement, à chaud, dans HCl et HNO_3 concentrés; le zirconium se dissout, à chaud, dans H_2SO_4 concentré et dans l'eau royale.
L'obtention du *titane* à l'*état pur* est assez difficile en raison de la température de fusion élevée et de sa grande réactivité à des hautes températures. On utilise les *méthodes* suivantes:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ *Electrolyse* dans l'atmosphère inerte des halogénures fondus (en présence de NaCl ou KCl pour abaisser la température de fusion).

▪ *Méthode Kroll* - réduction thermique du tétrachlorure avec du *magnésium;* sous argon:

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{800^0C} Ti + 2MgCl_2$$

▪ *Réduction thermique* de $TiCl_4$, sous argon, avec de sodium.

▪ Le titane de *pureté avancée* est obtenu du titane brut (éponge de titane) par la *méthode Van Arkel*:

$$T_{(impur)} + 2I_2 \xrightarrow{50-250^0C} TiI_4 \xrightarrow[\text{filament de tungstène}]{1400^0C} Ti_{(pur)} + 2I_2$$

➢ Le *zirconium* et l'*hafnium*, en raison de leurs propriétés très voisines, sont difficilement à séparer. Les *méthodes* utilisées sont:

▪ échange ionique dans une solution alcoolique des tétrahalogénures;

▪ extraction avec des solvants;

▪ cristallisation fractionnée;

▪ chélation.

IX.4. Le groupe du vanadium (5 A)

Tableau IX.6

Elément	Symbole	Configuration électronique	Degrés d'oxydation
Vanadium	V	$[Ar]\ 3d^3 4s^2$	-I, 0, I, II, **III, IV, V**
Nyobium	Nb	$[Kr]\ 4d^3 5s^2$	-I, II, **III**, IV, **V**
Tantale	Ta	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^3 6s^2$	-I, II, III, IV, **V**

La chimie de ces métaux et de leurs dérivés présente les suivantes *tenadnces générales*: degrés d'oxydation relativement nombreux et de stabilité variable; augmentation, dans le groupe, de la stabilité des degrés d'oxydation supérieurs et de la basicité des composés correspondants; diminution des caractères ionique et basique des composés avec l'augmentation du degré d'oxydation; grande similitude des propriétés de Nb et Ta (en raison de leurs tailles atomiques et ioniques correspondantes presque identiques[1]).

(1) Conséquence de la contraction des lanthanoïdes.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

❑ Les **métaux sont** *inerts* à température normale mais assez *réactifs* à des températures élevées; ils réagissent (directement) sur l'oxygène, l'hydrogène, les halogènes, l'azote et le carbone.

❑ Les composés contenant **M (II)** et **M (III)** sont **ioniques**; ceux contenant $\mathbf{V^{2+}}$ sont *basiques* et *réducteurs*(1). La stabilité de ces degrés d'oxydation et la facilité d'obtention des composés correspondants diminue dans l'ordre $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$.

Ainsi, le zinc en milieu acide réduit V (V) en V^{2+}, Nb (V) en Nb^{3+} et ne réduit pas Ta (V).

➢ Les composés contenant **M (IV)** sont prédominant **covalents**.

Ainsi, le tétrachlorure VCl_4 est covalent, mais le dioxyde VO_2 est amphotère; on connait également des sels des anions vanadyle (VO^{2+}), vanadite (VO_3^{2-}) et métavanadite ($V_4O_9^{2-}$).

➢ Les composés contenant **M (+V)** sont **covalents**; ceux de **V (+V)** sont des agents *oxydants*(1), pendant que ceux contenant **Nb (+V)** et **Ta (+V)** sont *stables* (augmentation de la stabilité du degré d'oydation le plus élevé dans le groupe).

➢ Les composés *ioniques*, contenant $\mathbf{M^{2+}}$ ou $\mathbf{M^{3+}}$ (ayant donc des électrons célibataires) sont **colorés**(2), pendant que les composés *covalents* contenant **M (V)** ont tous les électrons couplés et sont *généralement*(3) **incolores**.

❑ Tous les métaux du groupe brûlent dans l'*oxygène* à haute température, formant les **pentoxydes $\mathbf{M_2O_5}$**. Le vanadium peut former également (par réaction directe) le dioxyde VO_2. Les *pentoxydes* $\mathbf{M_2O_5}$ sont **amphotères**, leur caractère *acide* diminuant de V_2O_5 à Ta_2O_5.

➢ Le *vanadium* peut former les **oxydes VO, $\mathbf{V_2O_3}$, $\mathbf{VO_2}$, $\mathbf{V_2O_5}$**.

▪ $\overline{VO}$ est *non-stoechiométrique*, de composition $VO_{0,94}$ - $VO_{1,12}$; il est noir, *basique*, fortement *réducteur* et *ionique* (structure à l'état solide du type *NaCl*); il peut être obtenu par la réduction de V_2O_5, avec dihydrogène, à 1700°C.

---

(1) Annexe IV.

(2) Couleurs spécifiques (en solution): V (II) - violet, V (III) - vert, V (IV) - bleu.

(3) Par exemple Nb_2O_5 et Ta_2O_5 sont incolores; la couleur orange-rougeâtre de V_2O_5 est due aux défauts cristallins.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ V_2O_3 est également *non-stoechiométrique* ($VO_{1,35}$ - $VO_{1,5}$), *basique* et *ionique* (type structural Al_2O_3); il est noir et peut être obtenu par la réduction thermique de V_2O_5 avec de dihydrogène ou du carbone.

▪ **VO_2** est *stoechiométrique* et *amphotérique*: il forme des sels avec les acides et des anions **vanadite** avec les bases fortes:

$$VO_2 + HO^- \rightarrow \underset{\text{vanadite}}{VO_3^{2-}} \rightarrow \underset{\text{métavanadite}}{V_4O_9^{2-}}$$

Les acides correspondants (H_2VO_3, $H_2V_4O_9$) ne sont pas connus, seulement leurs sels, à des structures discrètes, polymérisées en chaînes ou cycliques (dans le cas des métavanadites).
Le dioxyde VO_2 (couleur bleu foncé) peut être obtenu par réaction directe ou par réduction douce de V_2O_5.

▪ **V_2O_5** est l'oxyde le plus important; il est *amphotèrique* mais le caractère *acide* est plus fort que le caractère basique.
Comme oxyde *basique*, avec les acides il forme des **sels** tels que $VOCl_3$ (chlorure de vanadyle) ou VCl_5 et comme oxyde acide, avec les hydroxydes, il forme des **vanadates**.
Les plus simples des vanadates, les **orthovanadates** (par exemple $Na_3[VO_4]$) sont similaires aux sels de l'acide orthophosphorique, H_3PO_4[(1)] (structure *tetraédrique*). Les ions vanadate simples VO_4^{3-}, peuvent exister seulement dans des solutions fortement alcalines; au fur et à mesure que le pH diminue, se forment des ions condensés **isopolyvanadates** de plus en plus volumineux; aux valeurs acides du pH se forme le pentoxyde V_2O_5 et des oxocations VO^{3+} ou VO_2^+.

$$\underset{\text{orthovanadate}}{VO_4^{3-}} \xrightarrow{pH\,11} \underset{\text{pyrovanadate}}{V_2O_7^{4-}} \xrightarrow{pH\,9} \underset{\text{tétraorthovanadate}}{H_2V_4O_{13}^{4-}} \xrightarrow{pH\,7} \underset{\text{pentaorthovanadate}}{H_4V_5O_{16}^{3-}} \xrightarrow{pH\,2} V_2O_5(H_2O)_n \xrightarrow{pH<1} VO_3^+$$

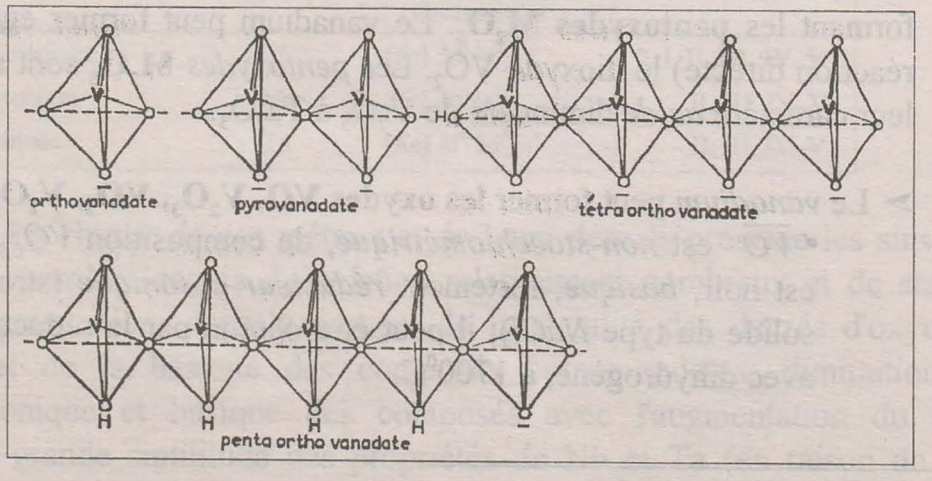


Figure IX.2. Structures des ions orthovanadate et isopolyorthovanadate.

(1) Les mécanismes de l'hydrolyse de P_2O_5 et V_2O_5 sont différents mais les produits sont similaires.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les ions *isopolyvanadate* peuvent avoir également une structure cyclique (**isopolymétavanadates**, fig. IX.3).

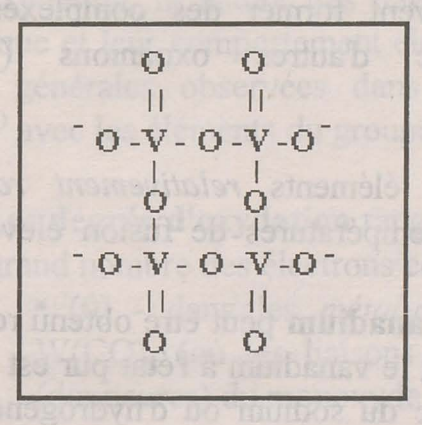


Figure IX.3. Structure de l'anion tétramétavanadate ($V_4O_{10}^{4-}$)

On connait également les **nyobates** et les **tantalates** correspondants, à structure similaire à la celle des vanadates.

❑ Tous les métaux du groupe peuvent former des **halogénures** par réaction directe, à température élevée.

- **Nb** et **Ta** forment ainsi les *pentahalogénures* $\mathbf{MX_5}$;
- **V** forme, par réaction directe, $\mathbf{VF_5}$, $\mathbf{VCl_4}$, $\mathbf{VBr_3}$ et $\mathbf{VI_3}$.

Les halogénures sont *volatils*, *prédominant covalents* et *hydrolysent* dans l'eau.

- Dans l'hydrolyse des halogénures de *vanadium* et de *nyobium* se forment, premièrement, les *oxohalogénures* correspondants et ensuite les *oxydes hydratés*:
- Le tantale ne forme pas des oxohalogénures (propriété utilisé pour la séparation Nb - Ta).

❑ Tous les métaux (en poudre) forment (par **réaction** directe, à température élevée) des **hydrures** interstitiels, *non-stoechiométriques*, dont la composition la plus riche en hydrogène est: $\mathbf{VH_{0,71}}$; $\mathbf{NbH_{0,86}}$; $\mathbf{TaH_{0,76}}$.

❑ Les métaux 5A forment également des **nitrures** interstitiels **MN** et deux séries de **carbures**: **MC** (interstitiels, refractaires et très denses) et $\mathbf{MC_2}$ (ioniques, acétylides).

❑ Le nombre des composés **complexes** formés par les métaux *5A* diminue avec l'augmentation du nombre atomique.

- Tous forment des *fluorocomplexes* tels que:

$$NbF_5 + 2KF \rightarrow K_2[NbF_7]$$

$$TaF_5 + 3KF \rightarrow K_3[TaF_8]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

et d'autres complexes avec des agents complexants forts (acétyleacétone).

▪ Les ions vanadates peuvent former des complexes nommés **hétéropolyvanadates** avec d'autres oxoanions (phosphate, tungstate, molybdate).

Les métaux *5A* sont des éléments *relativement rares*. Leur **extraction** est difficile, en raison des températures de fusion élevées et des réactivités marquées à haute température.

◆ Un *alliage Fe / V* nommé **ferrovanadium** peut être obtenu relativement facilement par réduction thermique; le vanadium à l'état pur est obtenu par *réduction thermique* de VCl_3 avec du sodium ou d'hydrogène, de VCl_4 avec du magnésium (méthode de Kroll) ou par la méthode de Van Arkel (pyrolyse de l'iodure).

◆ Tous les métaux *5A* peuvent être obtenus par l'*électrolyse* (en milieu fondu) des sels adéquats.

En ce qui concerne **l'intérêt pratique**, le vanadium et le nyobium sont utilisés dans les alliages; V_2O_5 est un catalyseur dans l'industrie de SO_3 et dans l'oxydation de nombreux composés organiques; le tantale est utilisé pour la fabrication des instruments chirurgicaux.

IX.5. Le groupe du chrome (6 A)

Tableau IX.7.

Elément	Symbole	Configuration électronique	Degrés d'oxydation
Chrome	Cr	[Ar] $3d^5 4s^1$	-II, -I, 0, I, II, **III**, IV, V, **VI**
Molybdène	Mo	[Kr] $4d^5 5s^1$	-II, 0, I, II, III, IV, V, **VI**
Tungstène	W	[Xe] $4f^{14} 5d^4 6s^2$	-II, 0, I, II, III, IV, V, **VI**

Les métaux du groupe *6A* sont lourds; ils ont des températures de fusion et d'ébullition très élevées(1), sont inerts aux températures ordinaires(2) et assez réactifs à haute température. Les degrés d'oxydation les plus stables sont **+III** dans le cas du chrome et **+VI** dans le cas du molybdène et du tungstène.

(1) Températures de fusion(^{0}C): 1900(Cr); 2610(Mo); 3410 (W - le moins fusible des métaux).
(2) Le chrome se dissout dans HCl, formant Cr^{2+}, Mo et W sont inerts à l'attaque des acides.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En raison de la contraction des lanthanoïdes, Mo et W ont des tailles voisines et des propriétés généralement similaires. La variation de la stabilité des diverses degrés d'oxydation, la nature des liaisons dans leurs composés, leur caractère acido-basique et leur comportement électrochimique suivent, pour l'essentiel, les tendances générales observées dans le bloc *d*. Noter également quelques analogies[1] avec les éléments du groupe *6B*.

➢ Les **degrés d'oxydation** rangent entre des limites très larges (en raison du grand nombre des électrons célibataires). Les plus fréquents sont:

▪ (**0**) - dans les *métal-carbonyles* tels que $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ (où les liaisons sont assurées par les paires non-liantes (donneures) du monoxyde de carbone);

▪ (**+I**) - dans des *complexes* tel $[Cr(dipyridyle)_3]^+ClO_4^-$ ou du type "sandwich" tels que $[(C_6H_6)_2Mo]^+$ et $[(C_6H_6)W(C_5H_5)]$;

▪ (**+II**) - dans des composés ioniques, très réducteurs du chrome; Cr (II) peut être stabilisé par formation de composés de coordination;

▪ (**+III**) - le degré d'oxydation le plus stable du *chrome*[2] (dans des composés prédominant *ioniques* ou *complexes*) mais présent aussi dans certains composés du molybdène[3] et du tungstène.

▪ (**+VI**) - le degré d'oxydation le plus stable du *molybdène* et du *tungstène*, représenté également par certains composés covalents, fortement oxydants, du chrome (oxyde, oxoanions).

➢ L'évolution des *propriétés acido-basiques* (dans le groupe et avec le degré d'oxydation) est illustrée par la nature des **oxydes**:

▪ L'oxyde de **Cr (II)** est ionique et *basique*.

▪ $\mathbf{Cr_2O_3}$ est *amphotérique* (le caractère basique étant le plus fort); $\mathbf{Mo_2O_3}$ et $\mathbf{W_2O_3}$ sont *basiques*.

$$Cr_2O_3 \xrightarrow{+H^+} [Cr(H_2O)_6]^{3+}$$

$$Cr_2O_3 \xrightarrow{+OH^-} CrO_2^- \text{ (chromite)}$$

(1) Par exemple structure tétraédrique des ions MO_4^{2-} (M = Cr, Mo, W) et AO_4^{2-} (A = S, Se).

(2) Cr^{3+} est très stable en solution acide mais il est facilement oxydé en Cr (VI) (CrO_4^{2-}) en solution alcaline.

(3) Mo (III) est obtenu seulement avec des agents réducteurs forts.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ $\mathbf{CrO_3}$ est fortement *acide*, $\mathbf{WO_3}$ est *amphotèrique*. Le caractère acide des oxydes $\mathbf{MO_3}$ (M = Cr, Mo, W) se manifeste dans leur aptitude à se dissoudre dans les *hydroxydes alcalins*, avec formation de **chromates**, **molybdates** et **tungstates**.

$$MO_3 + 2NaOH \rightarrow 2Na^+ + MO_4^{2-} + H_2O$$

L'*acide* $\mathbf{H_2CrO_4}$ est très fort; $\mathbf{WO_3 \cdot H_2O}$ présente une acidité faible.

➢ Les élements du groupe *6A* forment une large gamme d'**isopolyanions** et d'**hétéropolyanions** contenant **M (VI)**.

▪ Ainsi, l'anion **chromate** CrO_4^{2-} (tétraédrique) est stable en milieu alcalin; avec la diminution du pH se manifeste une tendance croissante pour la formation (par condensation) des **isopolyanions** (isopolyacides):

$$CrO_4^{2-} \rightarrow Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr_3O_{10}^{2-} \rightarrow Cr_4O_{13}^{2-}$$

chromate dichromate trichromate tétrachromate

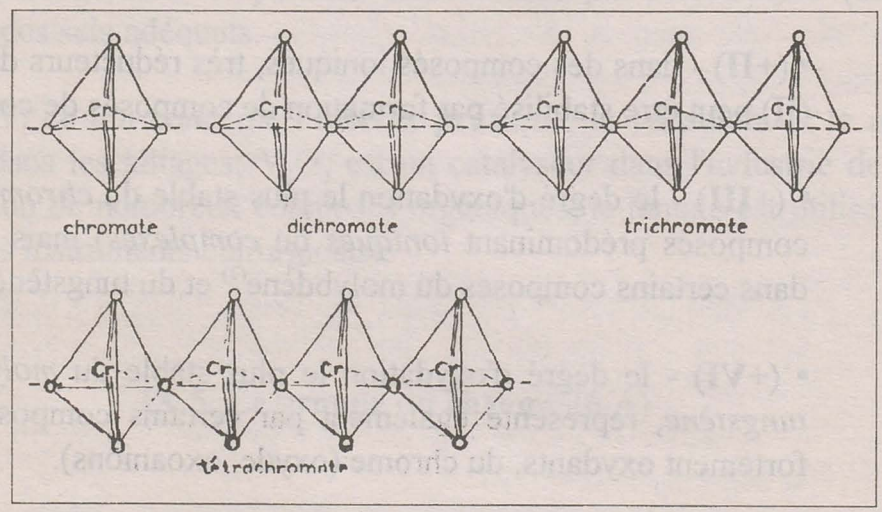


Figure IX.4 Structures des anions chromate et isopolychromates

▪ Similairement, par l'acidification des solutions des *molybdates* et *tungstates* on obtient un nombre significatif d'**isopolyacides**; en présence des anions phosphate, silicate ou borate on obtient des **hétéropolyacides** dont le rapport MoO_3 (ou WO_3) : P, Si, B est usuellement 12 : 1 ou 6 : 1.

➢ Les métaux *6A* forment des **halogénures** et des **oxohalogénures**.

▪ Les *halogénures* $\mathbf{MX_6}$ connus, $\mathbf{MoF_6}$, $\mathbf{WF_6}$, $\mathbf{WCl_6}$, $\mathbf{WBr_6}$[(1)] (obtenus par réaction directe) sont volatils, covalents, incolores (les fluorures) ou colorés (les chlorures et les bromures), hydrolysables.

(1) Le chrome ne forme pas des halogénures CrX_6.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Les *oxohalogénures* correspondants, du type $\mathbf{MO_2Cl_2}$ (chlorures de chromyle, de molybdényle, de tungstényle) peuvent être obtenus par la dissolution des oxydes MO_3 dans les acides forts ou par l'addition de l'halogène au dioxyde MO_2. Ils sont des composés covalents, facilement décomposés par l'eau.

▪ Les *trihalogénures* $\mathbf{MX_3}$ sont connus à l'état *anhydre* ou *hydraté* $CrCl_3$ et $CrBr_3$ (anhydres) forment des structures polymérisées en chaînes, $(CrX_3)_n$. Ont été obtenus trois composés différents correspondant à la formule $CrCl_3 \cdot 6H_2O$:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (violet)
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (vert-pale)
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (vert-foncé)

➢ On connait également un certain nombre de **sels** parmi lesquels les uns sont des *sels doubles* comme l'**alun** $Cr(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$.

➢ L'aptitude pour la formation des **complexes** est très marquée dans le cas du *chrome* (III), qui forme un grand nombre de composés de coordination, notamment *octaédriques*, tels que $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$ etc.

Les éléments du groupe *6A* sont assez abondants. La méthode d'**obtention** la plus fréquente est la **réduction thermique** des oxydes. Tous ces métaux sont utilisés dans les *alliages*.

IX.6. Le groupe du manganèse (7 A)

Tableau IX.8.

Elément	Symbole	Configuration électronique	Degrés d'oxydation
Manganèse	Mn	[Ar] $3d^5 4s^2$	-I, 0, I, **II**, **III**, **IV**, V, VI, **VII**
Technétium	Tc	[Kr] $4d^5 5s^2$	0, II,(III),**IV**,(V),(VI), **VII**
Rhénium	Re	[Xe] $4f^{14} 5d^5 6s^2$	-I, 0, I, II, III, **IV**, V, VI, **VII**

Le second élément du groupe, le **technétium**, ne se trouve pas dans la nature; c'est le premier élément *synthétique* et il est *radioactif*. Sa chimie n'est

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pas encore très bien connue mais sa position dans le tableau périodique indique des propriétés intermédiaires entre celles du manganèse et celles du rhénium (plus proches du celles du rhénium, en raison de la similitude des tailles).

L'absence du *technétium* dans la croûte terrestre est justifiée par la **règle de Mattauch** (si deux éléments ayant des *nombres atomiques consécutifs* ont des *isotopes* avec la *même masse atomique*, les isotopes ne seront jamais, *tous les deux*, stables).

Le technétium est l'élément *43* et les isotopes stables de l'élément *42* (le molybdène) et de l'élément *44* (le ruthénium) sont:

^{42} Mo: 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100;
^{43} Tc:
^{44} Ru: 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104

Par suite, un isotope stable du technétium devrait avoir la masse atomique 93 ou 103, ces valeurs étant soit trop basse (93) soit trop élevée (103).

Le **manganèse** est un métal assez dur et dense. analogue au fer. Il est un additif important des aciers car il déplace l'oxygène autant que le soufre. Le manganèse est plus réactif que le rhénium(1); cette diminution du caractère électropositif (en descendant dans le groupe) s'oppose à la tendance observée dans les groupes des éléments représentatifs. Une comparaison des certaines réactions du manganèse et du rhénium est présentée dans le tableau IX.9.

Tableau IX.9.

Réactif	Mn	Re
N_2	Mn_5N_3 (formé à 1200 ^{0}C)	-
C	Mn_3C	-
H_2O	$Mn^{2+} + H_2$	-
Acide dilué	$Mn^{2+} + H_2$	-
Acide fort	$Mn^{2+} + H_2$	Dissolution lente
Halogènes	MnX_2 et MnF_3	ReF_6, $ReCl_5$, $ReBr_3$
S	MnS	ReS_2
O_2	Mn_3O_4 (2)	Re_2O_7

(1) Similairement, dans les groupes voisins, le chrome est plus réactif que le tungstène et le fer est plus réactif que l'osmium.
(2) Mn_3O_4 est un oxyde mixte, $MnO{\cdot}Mn_2O_3$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les éléments du groupe **7A** ont sept électrons dans la couche de valence mais les **analogies** avec les éléments du groupe **7B** sont assez peu marquées, à l'exception des degrés d'oxydation supérieurs.

- Les oxydes supérieurs Mn_2O_7 et Cl_2O_7 ont des propriétés comparables;
- MnO_4^- et ClO_4^- sont isomorphes et ont des solubilités similaires; ReO_4^- et IO_4^- sont également similaires;

Plus marquées sont les **analogies horizontales** au sein du *bloc* **d** notamment celles du manganèse avec ses voisins, le chrome et le fer:

- les chromates CrO_4^{2-}, les manganates MnO_4^{2-} et les ferrates FeO_4^{2-} sont similaires;
- les oxydes inférieurs ont des solubilités voisines;
- le manganèse et le fer se trouvent dans des gissements du même type.

Le groupe du manganèse présente la plus large gamme des **degrés d'oxydation** possibles. Le degré d'oxydation le plus élevé est +VII mais tous les degrés d'oxydation inferiéurs positifs autant que des degrés d'oxydation négatifs et zéro sont connus dans des composés plus au moins stables.

➢ L'augmentation de la stabilité du *degré d'oxydation supérieur* (**+VII**) en descendant dans le groupe est illustrée par le caractère oxydant fort des permanganates (MnO_4^-), en s'opposant au caractère stable des perrhénates.

- Le *manganèse* +VII n'est pas très commun: il est présent dans l'*oxyde* acide $\mathbf{Mn_2O_7}$, l'acide correspondant, $\mathbf{HMnO_4}$ (acide permanganique) étant l'un des acides les plus forts connus; les sels correspondants, les *permanganates* (tel que $\mathbf{KMnO_4}$) sont largement utilisés comme des *agents oxydants*; ils sont réduits en Mn^{2+} (en milieu acide), en MnO_2 (en milieu neutre ou faiblement alcalin) ou en manganate, MnO_4^{2-} (en milieu fortement alcalin).
- Le *rhénium* **+VII** est présent dans l'oxyde $\mathbf{Re_2O_7}$ qui, neutralisé avec KOH donne le *perrhénate normal*, $\mathbf{KReO_4}$, incoloré[1]; en chauffant le métal ou les oxydes inférieurs avec des agents oxydants, en milieu alcalin, on obtient des *mésoperrhénates* colorés (en jaune et rouge), tel que $\mathbf{K_3ReO_5}$. En solution neutre les mésoperrhénates sont hydrolysés en perrhénates normaux.
- En solution alcaline l'anion perrhénate ReO_4^- est stable mais en solution acide il est un agent oxydant faible, étant réduit en ReO_2.
- En s'opposant aux permanganates, qui perdent d'oxygène au chauffage, les perrhénates sont thermiquement stables.
- **+VII** est le degré d'oxydation le plus caractèristique pour **Re** et **Tc.**

(1) Observer la différence entre MnO_4^- (violet) et ReO_4^- (incolore).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Le degré d'oxydation **+VI** est présent dans les anions *manganate* MnO_4^{2-}, *rhénate* ReO_4^{2-}, dans l'*oxyde* $\mathbf{ReO_3}$ et dans les *halogénures* $\mathbf{ReX_6}$ (X = F, Cl, Br).

▪ En oxydant le dioxyde MnO_2 en milieu alcalin fondu on obtient l'anion manganate vert MnO_4^{2-}, stable seulement en milieu fortement alcalin; à la dilution ou à l'acidification il *dismute* en Mn(+IV) et Mn(+VII):

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2MnO_4^- + 2H_2O$$

Les manganates, tels que Na_2MnO_4, peuvent être regardés comme des sels de l'oxyde acide instable MnO_3, qui n'existe pas à l'état libre.

▪ Les *rhénates* (ReO_4^{2-}) sont encore moins stables que les manganates, mais l'oxyde $\mathbf{ReO_3}$ est connu.

➢ Le degré d'oxydation **+V** est rare; il est représenté seulement par les *pentahalogénures* du rhénium, $\mathbf{ReX_5}$ (X = F, Cl, Br).

➢ Le degré d'oxydation **+IV** est rencontré dans les *oxydes* $\mathbf{MO_2}$, dans des *halogénures* $\mathbf{MX_4}$ [1] et dans des *halogénures complexes* tels que $[MnF_6]^{2-}$ et $[ReCl_6]^{2-}$.

▪ Les composés contenant *M (+IV)* sont *covalents*.

▪ Le dioxyde de manganèse, MnO_2 présente une activité catalytique dans la préparation de l'oxygène à partir de $KClO_3$ et il est également un agent oxydant assez utilisé.

➢ Les degrés d'oxydation les plus communs dans le groupe sont **+III** et **+II**, dans des composés essentiellement ioniques dans le cas du manganèse (oxydes tels MnO, Mn_2O_3 ou sels tels que MnX_2, MnF_3, $Mn_2(SO_4)_3$), prédominant covalents (Re_2O_3, $ReCl_3$) ou complexes ($[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$, $[MnCl_4]^-$, [Mn oxalate$_3$]$^{3-}$, Re py$_2$Cl$_2$ etc.).

▪ L'ion $\mathbf{Mn^{2+}}$ (rose) se forme par la dissolution du métal dans l'acide ou par la réduction des degrés d'oxydation supérieurs. Sa configuration électronique ($\mathbf{3d^5}$) le rend plus stable que d'autres cations de transition divalents, tels que Cr^{2+} ($3d^7$) ou Fe^{2+} ($3d^8$) qui sont réducteurs.

▪ $\mathbf{Mn^{2+}}$ peut former des *composés de coordination* qui peuvent être oxidés ou réduits, en conduisant au Mn^{3+} ou Mn^+, des degrés d'oxydation instables en solution (à l'état solvaté) mais qui sont stabilisés dans les complexes respectifs:

$$[Mn(CN)_6]^{5-} \xleftarrow{réduction(Zn)} [Mn(CN)_6]^{4-} \xrightarrow{\text{oxydation en air}} [Mn(CN)_6]^{3-}$$

(Mn^+) (Mn^{2+}) (Mn^{3+})

(1) MnF_4, $TcCl_4$, ReX_4 (X = F, Cl, Br, I).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ **Re** (**II**) n'existe pas à l'état ionique et $\mathbf{ReCl_2\ py_2}$ présente deux *isomères* (*cis* et *trans*), ce qui indique une géométrie plane carrée du complexe.

▪ $\mathbf{Mn^{3+}}$ est un *agent oxydant faible* et il est beaucoup *moins stable* que Mn^{2+}; il *dismute* en solution acide et est *hydrolysé* dans l'eau:

$$Mn_3O_4 \underset{}{\overset{H_2O}{\longleftarrow}} Mn^{3+} \overset{H^+}{\underset{}{\longrightarrow}} Mn^{2+} + MnO_2$$

Par suite, en solution aqueuse Mn^{3+} peut exister seulement dans des *complexes*, tels que $[MnCl_4]^-$ ou $[Mn(CN)_6]^{3-}$.

Re (**+III**) n'est jamais ionique; le trichlorure est *dimère*, $\mathbf{Re_2Cl_6}$, avec une structure ressemblante à la celle de Al_2Cl_6.

➢ Les composés contenant **Mn (I)** sont obtenus avec difficulté et ils sont des agents *réducteurs* forts.

$$K_3[Mn^{III}(CN)_6] \xrightarrow{K \text{ en } NH_{3(l)}} K_5[Mn^{I}(CN)_6]$$

$$[Re^{0}(CO)_{10}] \xrightarrow{Cl_2 \text{ sous pressio}} 2[Re^{I}(CO)_5Cl]$$

➢ Le degré d'oxydation **zéro** existe dans des *carbonyles* tels que $[Mn_2(CO)_{10}]$ et $[Re_2(CO)_{10}]$ et dans d'autres composés de coordination tels que $[K_6[Mn(CN)_6]\cdot 2NH_3$ qui est instable et fortement réducteur.

➢ Dans le groupe on peut avoir également des degrés d'oxydation **négatifs**.

Ainsi, en réduisant un perrhénate stable (ReO_4^-) avec du potassium, dans une solution contenant de l'eau et etylènediamine, on obtient le rhénide de potassium, qui a été formulé $K[Re(H_2O)_4]$.

Le **caractère basique** de chaque élément diminue avec l'augmentation du degré d'oxydation.

Ainsi les oxydes MnO et Mn_2O_3 sont ioniques et basiques; MnO_2 est amphotère et Mn_2O_7 est covalent (liquide) et fortement acide.

Dans le groupe, seulement le *manganèse* présente une **abondance** notable (1000 ppm dans la croûte terrestre, beaucoup plus que usuel pour un élément ayant le nombre atomique impair). Le métal à l'état pur est *obtenu* par l'aluminothermie des oxydes (MnO_2 ou Mn_3O_4), par la réduction du chlorure ou par l'électrolyse. Il est *utilisé* dans l'industrie de l'acier.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

IX.7. Les éléments 8 A

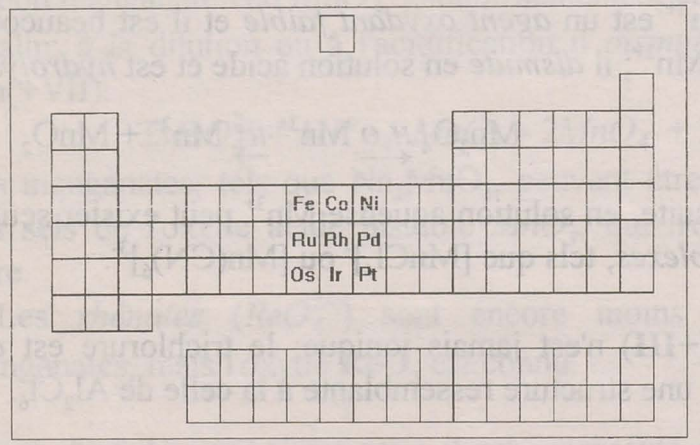


Figure IX.5.

Fe: fer;	Co: cobalt;	Ni: nickel;
Ru: ruthénium;	Rh: rhodium;	Pd: palladium;
Os: osmium;	Ir: iridium;	Pt: platine.

Les éléments **8 A** seront premièrement considérés dans les groupes (*analogies verticales*: Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt). Pourtant, les *analogies horizontales* entre ces éléments sont içi les plus *marquées* dans le tableau périodique entier, à l'exception de la série des lanthanoïdes; comme conséquence de la *contraction des lanthanoïdes*, il y a une différence notable entre les éléments appartenant à la première série de transition et ceux formant les deux autres, ainsi que les éléments peuvent être également considérés comme *férriques* (Fe, Co, Ni) et *platiniques* (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt).

IX.7.1. Le groupe du fer

Tableau IX.10.

Elément	Configuration électronique	Degrés d'oxydation
Fe	[Ar] $3d^6 4s^2$	0,(I), **II**, **III**, IV, V, VI
Ru	[Kr] $4d^7 5s^1$	0,(I), **II**, **III**, **IV**, V, VI,VII, VIII
Os	[Xe] $4f^{14} 5d^6 6s^2$	0, II, III, **IV**, V, **VI**,(VII),VIII

L'effet de la contraction des lanthanoïdes est moins fort dans cette région du tableau périodique, ainsi que les *analogies verticales* attendues entre les éléments 4d et 5d ne sont pas *très marquées* (tableau IX.11).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau IX.11.

Elément	Rayon ionique M^{2+} (Å)	Rayon ionique M^{3+} (Å)	Rayon covalente (Å)	Masse volumique g / cm^3
Fe	0,76	0,64	1,12	7,9
Ru	0,81	0,72	1,24	12,2
Os	0,88	0,78	1,26	22,5(1)

La **réactivité** des métaux diminue avec l'augmentation du nombre atomique (exemples dans le tableau IX.12).

Tableau IX.12.

Réactif	**Fe**	**Ru**	**Os**
O_2	Fe_3O_4 à 500 °C Fe_2O_3 à T > 500 °C	RuO_2 à 500 °C	OsO_4 à 200 °C
S	FeS FeS_2 avec excès	RuS_2	OsS_2
F	FeF_3	RuF_5	OsF_6
Cl	$FeCl_3$	$RuCl_3$	$OsCl_4$
H_2O	Fe_3O_4	-	-
HCl dilué	$Fe^{2+} + H_2$	-	-
HNO_3 dilué	$Fe^{3+} + H_2$	-	-
aqua regia	passivation	-	OsO_4

Le **degré d'oxydation** du groupe (**+VIII**) n'est pas présent dans le cas du *fer*, le plus communs etant les composés contenant **Fe (II)** et **Fe (III)**. Le *ruthénium* présente tous les degrés d'oxydation entre 0 et +VIII, les plus communs étant **Ru (II)**, **Ru (III)** et **Ru (IV)**. L'*osmium* peut présenter tous les degrés d'oxydation entre +II et +VIII; les plus fréquents sont les composés contenant **Os (IV)** et **Os (VI)**.

➢ L'augmentation de la stabilité du degré d'oxydation *le plus élevé*, **+VIII**, en descendant dans le groupe est illustrée par les caractéristiques des *oxydes* $\mathbf{MO_4}$:

- FeO_4 n'existe pas;
- RuO_4 est fortement oxydant et instable;
- OsO_4 se forme assez facilement par réaction directe;

il est oxydant, se réduisant en OsO_2.

(1) L'osmium est l'élément le plus dense connu.Le degré d'oxydation supérieur du fer est +VI.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Le degré d'oxydation **+VII** est plutôt rare; il est représenté par le *fluorure* $\mathbf{OsF_7}$ et par les *perruthénates*, RuO_4^-, agents oxydants forts, similaires, en quelque mesure, aux *permanganates*.

Ainsi les *perruthnates* RuO_4^- sont transformés en *ruthénates*, RuO_4^{2-}, en milieu fortement alcalin, mais, par acidification, sont *reformés* les *perruthénates*.

➢ Les *analogies* entre les éléments du groupe (du fer) sont les plus marquées dans leur degré d'oxydation **+VI**, connu pour *tous* les métaux du groupe, dans les *fluorures* $\mathbf{RuF_6}$ et $\mathbf{OsF_6}$, mais notamment dans les *oxoanions* MO_4^{2-}.

▪ La fusion de tous les métaux (Fe, Ru, Os) avec KOH et KNO_3 conduit aux anions MO_4^{2-} : FeO_4^{2-}, ferrate(1); RuO_4^{2-} ruthénate, OsO_4^{2-}, osmate.

▪ FeO_4^{2-} est un agent *oxydant* encore plus *fort* que le permanganate, MnO_4^-; il oxyde l'ammoniac en diazote et le chrome (+3) en chromate:

$$[FeO_4]^{2-} + 8H^+_{(aq)} + 3e^- \rightarrow Fe^{3+}_{(aq)} + 4H_2O; \varepsilon^0 = 2,2V$$

Ayant une structure tétraédrique et une couleur rouge, l'anion tétraoxoferrate peut être obtenu également par l'oxydation de Fe_2O_3 avec Cl_2 en solution alcaline;

▪ RuO_4^{2-} est similaire au manganate;

▪ OsO_4^{2-} est moins stable que le ferrate et le ruthénate.

➢ Le degré d'oxydation **+V** est représenté notamment par certains *halogénures* ($\mathbf{RuF_5}$ et $\mathbf{OsF_5}$); il est également présent dans $\mathbf{K_3FeO_4}$, l'existance de l'oxyde Fe_2O_5 étant *incerte*.

➢ Le degré d'oxydation **+IV** est assez rare dans le cas du fer, plus fréquent dans le cas du ruthénium et commun dans le cas d'osmium.

▪ **Fe (IV)** existe dans le tétrafluorure $\mathbf{FeF_4}$ et dans $\mathbf{K_2FeO_3}$ (obtenu, comme K_3FeO_4, par le chauffage en oxygène de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 avec Na_2O ou, respectivement, NaO_2); l'existance de l'oxyde FeO_2 n'est pas certe.

▪ **Ru (IV)** et **Os (IV)** sont présents dans les *halogénures* $\mathbf{MF_4}$ et $\mathbf{MCl_4}$, dans les *oxydes* $\mathbf{MO_2}$ et dans certains *halogénures complexes*, tels que $\mathbf{[RuCl_6]^{2-}}$ et $\mathbf{[OsCl_6]^{2-}}$.

➢ Le degré d'oxydation **+III** est plus stable dans le cas du *fer* et moins commun dans les composés des autres deux métaux du groupe.

(1) Respectivement anion tétraoxoferrate (2-).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Le cation $\mathbf{Fe^{3+}}$, petit et fortement chargé, est stable en *solution aqueuse* ($Fe^{3+}_{(aq)}$ ou $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, *hexaaquafer* (3+), violet pâle, octaédrique et paramagnétique) seulement pour des faibles pH et en milieu relativement oxydant. Le pouvoir *polarisant* de Fe^{3+} sur l'eau facilite l'éjection d'un proton:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+_{(aq)}\,, \qquad K_A = 10^{-3,05}, \text{ puis}$$

$$[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+} + H^+_{(aq)}\,, \qquad K_A = 10^{-3,26}$$

Mais il y a également la formation d'un *complexe binucléaire* par pontage avec $2OH^-$:

$$2[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [(H_2O)_4Fe\begin{matrix} \diagup \overset{H}{\overset{|}{O}} \diagdown \\ \diagdown \underset{H}{\underset{|}{O}} \diagup \end{matrix} Fe(H_2O)_4]^{4+} + 2H^+_{(aq)} + 2H_2O$$

La formation *progressive* des *complexes polynucléaires* allonge les chaînes et provoque la formation des *solutions colloïdales (sols)* jaune-brunâtres, pouvant se transformer en *gels* brun-rouge d'oxyde de fer III hydraté, $\mathbf{Fe_2O_3{\cdot}4H_2O}$ ou $\mathbf{FeO(OH)}$. Le chauffage vers 200 ^{0}C donne $Fe_2O_3\alpha$.

▪ A l'*état solide*, le cation $\mathbf{Fe^{3+}}$ peut être associé à de nombreux anions, les composés respectifs étant pourtant moins ioniques que ceux du Fe^{2+}.

Ainsi, $\mathbf{FeF_3}$, en solution, ne donne pas les réactions positives pour Fe^{3+} et F^-. Le *chlorure anhydre*, $\mathbf{FeCl_3}$ (brune) *sublime*; à l'état de *gaz* il forme des *dimères* $\mathbf{Fe_2Cl_6}$ (par pontage avec 2Cl), mais *en solution* (avec des solvants donneurs d'électrons, tels que l'eau ou l'ether), existent des *monomères*.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}Cl_3; \quad \begin{matrix} C_2H_5 \diagdown \\ \diagup O \rightarrow FeCl_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

▪ Les *sels doubles* les plus importants sont les *aluns*, tels que $Fe_2(SO_4)_3{\cdot}(NH_4)_2SO_4{\cdot}24H_2O$ et $Fe_2(SO_4)_3{\cdot}K_2SO_4{\cdot}24H_2O$

▪ Sont connues au moins deux formes[1] de l'**oxyde** $\mathbf{Fe_2O_3}$, α - Fe_2O_3 (ou hématite), avec la structure du corindon, et γ - Fe_2O_3, avec la structure du NaCl et l'*oxoanion* correspondant, FeO_2^- (*ferrite*).

(1) Deux formes β-Fe_2O_3 ont été également signalées.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Les **complexes du Fe (III)** sont nombreux. Par exemple: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, ferricyanure; les complexes stables avec F^-, l'espèce prédominante étant $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$, $[FeF_6]^{3-}$ pourant être obtenu à l'état solide; les complexes rouge-sang avec l'ion *thiocyanate* SCN^- (test pour Fe^{3+}) notamment $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$ mais on peut isoler également $Fe(SCN)_3$, $[Fe(SCN)_4]^-$ et $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ etc.

▪ Les sels contenant **Ru (III)** et **Os (III)** sont essentiellement *covalents* et seulement le ruthénium peut former l'oxyde correspondant, Ru_2O_3. On connait également des *composés de coordination*, tels que $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$, $[RuCl_5]^{2-}$, $[OsCl_5]^{2-}$.

➢ Le degré d'oxydation **+II** est important notamment dans le cas du **fer**, dans des composés simples autant que dans des complexes. Le *ruthénium* et l'*osmium* stabilisent ce degré d'oxydation notamment dans certains *composés de coordination*, tels que $[Ru(CN)_6]^{4-}$.

▪ L'*ion* $Fe^{2+}_{(aq)}$ ou $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, *hexaaqua fer (II)*, vert pale, est *octaédrique* et *paramagnétique*. Ce cation se trouve en *solution aqueuse* et, à l'*état solide*, dans de nombreux *sels*, par exemple $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

Les composés contenant Fe (II) sont des agents *réducteurs*, ainsi que leur obtention à l'état pur est difficile. Pourtant, le *sel double* $[Fe(H_2O)_6](NH_4)_2(SO_4)_2$, *bis sulfate de diammonium hexaaqua fer(II)* (ou *sel de Mohr*) est stable, peu oxydable et, par suite, est utilisé pour préparer des *solutions étalons* en *analyse volumétrique* ou pour des *mesures magnétiques*.

▪ L'*oxyde* **FeO** est *ionique* (structure de NaCl) et *non-stoechiométrique*(1), avec la formule $Fe_{1-\delta}O$ (*wüstite*). L'*hydroxyde* correspondant est $Fe(OH)_2$.

▪ Il existe de très nombreux **complexes** du **Fe(II)**, souvent *octaédriques*, par exemple $[Fe(CN)_6]^{4-}$, *hexacyanoferrate* (4-), usuellement appelé *ferrocyanure*. Le *couple* ferricyanure ($[Fe(CN)_6]^{3-}$) / *ferrocyanure* ($[Fe(CN)_6]^{4-}$) a un potentiel standard $\varepsilon_0 = 0,36$ V, ce qui illustre bien l'influence des ligands sur ces potentiels, puisque pour le couple $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ / $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $\varepsilon_0 = 0,77$ V.

Lorsqu'on traite une solution de sel du *Fe(II)* avec le ferricyanure de potassium, se forme un précipité bleu-foncé (bleu prussien).

$$Fe^{2+} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \rightarrow Fe^{3+} + [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$$
$$\downarrow$$
$$KFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$$

(1) Paragraphe IX.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'action d'acide sulfurique sur un nitrate, en présence de $Fe^{2+}_{(aq)}$ donne le complexe $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, *pentaaquanitrosyle fer (2+)*, sous forme d'*anneau brun* (test analytique).

➢ Le degré d'oxydation **zéro** est présent dans les **carbonyles**, tels que $M(CO)_5$, $M_2(CO)_9$, $M_3(CO)_{12}$, M = Fe, Ru, Os.

Les propriétés **basiques** diminuent avec l'augmentation du degré d'oxydation du métal, ce qui est bien illustré dans le cas des oxydes du fer:

- **FeO** est *basique*;
- Fe_3O_4, qui est, en fait, un oxyde mixte, $Fe(II)Fe_2(III)O_4$ est également *basique*;
- Fe_2O_3, même que *prédominant basique*, réagit sur les bases fortes, avec formation de **ferrites** (FeO_2^-), étant donc *amphotère*:

$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \xrightarrow{fusion} 2NaFeO_2 + CO_2$$

Les ferrites hydrolysent dans l'eau avec formation de l'hydroxyde alcalin.

- FeO_3, n'a pas été isolé mais les *sels* correspondants, FeO_4^{2-}, **ferrates**, sont connus, ce qui indique que l'oxyde devrait être *acide*.

En ce qui concerne l'**abondance**, le *fer* occupe le *quatrième* rang dans la croûte terrestre (50 000 ppm); le *ruthénium* et l'*osmium* sont présents seulement en *traces* (10^{-3} ppm). Le *fer* est *obtenu* à partir de ses *oxydes*, par *réduction* avec du *coke* et du *monoxyde de carbone*; le produit ainsi obtenu (dur et fragile) contenant 4% C, est soumis à des traitements diverses: abaissement du contenu en carbone jusqu'aux valeurs qui rend le fer malléable (0,3 - 1,4% C), ou obtention des *aciers*, alliages contenant quantités faibles de V, Cr, Mo, W, Mn etc.

IX.7.2. Le groupe du cobalt

Tableau IX.13.

Elément	Symbole	Structure électronique	Degrés d'oxydation
Cobalt	Co	$[Ar]\ 3d^7 4s^2$	-I, 0, (I),**II**,**III**, IV, (V)
Rhodium	Rh	$[Kr]\ 4d^8 5s^1$	-I, 0, **I**, II, III, IV
Iridium	Ir	$[Xe]\ 4f^{14} 5d^9$	0, I, II, **III**,**IV**, V, VI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ **Propriétés physiques**:
Le cobalt, le rhodium et l'iridium sont parmi les métaux les plus **lourds** dans les périodes correspondantes, le cobalt étant plus lourd que le fer(1). Ces métaux sont également parmi les **moins fusibles**(2), leurs *réseaux cristallins* étant très **compacts**.

➢ **Réactivité chimique:**
Le *cobalt* est un métal **réactif**, mais un peu moins réactif que le fer. Le *rhodium* et l'*iridium* sont **moins réactifs**; ils sont *résistants* à l'attaque des *acides* mais ils *réagissent*, au chauffage, sur le *dioxygène* et sur les *halogènes*.
Quelques unes des *réactions* données par les métaux de ce groupe sont présentées dans le tableau IX.14.

Tableau IX.14.

Agent	Co	Rh	Ir
O_2	Co_3O_4	Rh_2O_3 à 600 ^0C	IrO_2 à 1000 ^0C
F_2	CoF_2 et CoF_3	RhF_3 à 600 ^0C	IrF_6
Cl_2	$CoCl_2$	$RhCl_3$ à 400 ^0C	$IrCl_3$ à 600 ^0C
H_2O	-	-	-
HCl dilué ou HNO_3 dilué	$Co^{2+} + H_2$	-	-
HNO_3 conc.	passivation	-	-

➢ **Degrés d'oxydation**:
▪ Les degrés d'oxydation les **plus communs** sont: **+II** et **+III** pour le **cobalt**,**+I** et **+III** pour le **rhodium** et **+III** et **+IV** pour l'**iridium**.
▪ Le degré d'oxydation **-I** est présent dans certains composés **complexes**, tels que $Co(CO)_3NO$, $Co(CO)_4^-$, $Rh(CO)_4^-$.
▪ Les composés contenant ces métaux dans le degré d'oxydation **zéro** sont notamment des **carbonyles** $M_2(CO)_8$ et $M_4(CO)_{12}$, M=Co, Rh, Ir.
▪ **Co (+I)** existe dans un nombre réduit de **composés de coordination**; **Rh (+I)** est présent dans des composés *instables*, tels que **RhCl** et **Rh_2O** et sont connus également des **halogénures IrX** (contenant **Ir (+I)**), qui *dismutent* dans l'eau, avec formation de Ir^{3+}.
▪ Le degré d'oxydation **+II** est assez *commun* dans les composés simples du **cobalt** et significativement *plus rare* pour le **rhodium** et l'**iridium**.

(1) Mases volumiques (g/cm^3): 7,9 (Fe); 8,9 (Co); 12,5 (Rh); 22,4 (Ir).
(2) Températures de fusion (^{0}C): 1500 (Co); 1970 (Rh); 2450 (Ir).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Un grand nombre de *composés simples* du **cobalt** sont **ioniques**, contenant des cations Co^{2+}; leur couleur est *rose* à l'état *hydraté* et elle devient *bleue* au *rechauffage*; par exemple, $CoCl_2$, *bleu* à l'état *anhydre*, est utilisé comme test pour l'eau.
- La majorité des composés du **Co (II)** sont *solubles* et $Co(OH)_2$ est *basique*.
- Co^{2+} peut former des *composés de coordination*, les uns *tétraédriques* (tels que $[CoCl_4]^{2-}$ et $[CoBr_4]^{2-}$), leur grande majorité étant *octaédriques* (par exemple $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$).
- Les composés contenant **Rh(II)** et **Ir(II)** (tels que $RhCl_2$, les *dihalogénures* d'iridium, IrX_2 et **IrS**) sont **covalents**. Sont connus également certains *complexes* de ces métaux à l'état divalent (tel que $K_4[Ir(CN)_6]$).

▪ Le degré d'oxydation **+III** est très présent dans la chimie des métaux de ce groupe.

- Des **sels simples** contenant Co^{3+} sont *difficilement à préparer*, en raison du *fort caractère oxydant* du Co^{3+} (qui deplace l'oxygène de l'eau); CoF_3 est fréquemment utilisé comme *agent fluorurant*.
- Ce degré d'oxydation plutôt *instable* du cobalt peut être *stabilisé* par la formation de **composés de coordination**, ainsi que la *chimie du* Co^{3+} *est largement celle de ses complexes* (Par opposition à la difficulté d'obtention des sels du Co^{3+}, les complexes contenant cet ion peuvent être préparés assez facilement, soit par l'oxydation dans l'air du Co^{2+} en présence des ligands adéquats, soit par la substitution de certains ligands dans des complexes déjà existants). Les complexes contenant **Co(III)** (*cationiques, anioniques* ou *neutres*) sont, dans leurs plupart, *octaédriques* et différemMent *colorés*.

  Par exemple:
  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, jaune
  $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$, rose
  $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, rouge pourpre
  $[Co(NH_3)_4CO_3]^{+}$, rouge pourpre
  $[Co(NH_3)_3(NO_3)_2]$, jaune
  $[Co(CN)_6]^{3-}$, violet
  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, jaune.

Le **cobalt (III)** forme plus de *complexes* que n'importe quel autre élément.

- Le **rhodium (III)** est présent seulement dans des composés **covalents** et RhF_3 est *plus stable* que CoF_3.
- L'**iridium (III)** est facilement *oxydable* en **Ir (IV)**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

▪ Le degré d'oxydation **+IV** est le plus *stable* dans le cas d'**iridium** et moins stable pour les deux autres métaux du groupe.

- **Co (+IV)** est connu notamment dans des **complexes** (tel que $K_2[CoO_3]$ et dans le *dioxyde* $\mathbf{CoO_2}$.
- Sont connus également des **composés simples** du *rhodium* et d'*iridium* tels que $\mathbf{RhF_4}$ et $\mathbf{IrO_2}$ et des **complexes** tels que $K_2[RhCl_6]$ et $K_2[IrCl_6]$, ressemblables aux *hexachloro- platinate* $K_2[PtCl_6]$.

▪ Le degré d'oxydation **+V** est plutôt *rare* dans ce groupe. Il est stable notamment dans des *complexes* d'**iridium**, comme $K[IrFl_6]$.

▪ Le degré d'oxydation **+VI** *n'existe pas* dans le cas du **cobalt**; aussi, on ne connaît pas des composés stables du **Rh (VI)** pendant qu'un certain nombre de composés du **Ir (VI)** sont bien connus ($\mathbf{IrF_6}$, $\mathbf{IrO_3}$, $\mathbf{IrS_3}$, $\mathbf{IrTe_3}$).

➢ **Abondance, obtention, applications pratiques**

▪ Le **cobalt** a le nombre atomique impair et, par suite, il est peu abondant dans la croûte terrestre (23 ppm). Il est obtenu par la conversion des minerais sulfuriques ou arseniques en *oxydes*, suivie de la *réduction* des oxydes avec *dihydrogène*. Il est assez largement utilisé pour l'obtention de certains *alliages* durs ou avec des propriétés magnétiques. L'*oxyde* est utilisé comme *pigment bleu* dans l'industrie de la céramique. Le *cobalt* est également un constituant important des *fertilisants* des terrains et il est présent aussi dans la *vitamine* B_{12}.

▪ Le **rhodium** et l'**iridium** sont encore moins abondants (seulement en traces).

IX.7.2. Le groupe du Nickel

Tableau IX.15.

Elément	Symbole	Structure électronique	Degrés d'oxydation
Nickel	Ni	[Ar] $3d^8 4s^2$	0, (I), **II**, III, IV
Palladium	Pd	[Kr] $4d^{10} 5s^0$	0, **II**, III, IV
Platine	Pt	[Xe] $4f^{14} 5d^9 6s^1$	0, **II**, III, **IV**, V, VI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ **Propriétés physiques**

Les métaux de ce groupe sont plutôt **denses** (compte tenu de la période dont ils font partie[1]) et leurs **températures de fusion** sont *assez élevées*[2].

➢ **Réactivité chimique**

◆ Le **nickel** est beaucoup plus *réactif* que les deux autres métaux du groupe mais il est *moins réactif* que le *fer* et le cobalt, en ce qui concerne la réaction sur les acides et le dioxygène; d'içi, son utilization dans la *protection anti-corrosive* du fer (recouvrement du fer par *nickelage*).

◆ Le **palladium** est beaucoup *moins réactif* que le nickel, mais il est beaucoup plus facilement attaqué par les acides, l'oxygène et les halogènes que le ruthénium et le rhodium.

◆ Par comparaison avec l'*osmium* et l'*iridium*, le **platine** est *réactif* envers les *acides*, avec de l'*aqua regia* il forme facilement l'*acide hexachloroplatinique* $H_2[PtCl_6]$ mais il est assez *inerte* envers l'*oxygène*.

◆ Tous les trois métaux du groupe sont des **agents catalytiques** importants et tous forment un grand nombre de **composés de coordination**.

◆ Certaines des **réactions** données par les métaux de ce groupe sont présentées dans le tableau IX.16.

Tableau IX.16.

Agent	Ni	Pd	Pt
O_2	NiO	PdO (à rouge)	PtO (à *T* et *p* élevées)
F_2	NiF_2	PdF_3 (à 500 ^{0}C)	PtF_4 (à rouge)
Cl_2	$NiCl_2$	$PdCl_2$	$PtCl_2$
H_2O	-	-	-
HCl dilué ou HNO_3 dilué	$Ni^{2+} + H_2$	Dissolution très lente	-
HNO_3 conc.	Passivation	Dissolution	-
aqua regia	Passivation	Dissolution	$H_2[PtCl_6]$

(1) Masses volumiques (g/cm^3): 8,9 (Ni); 12,0 (Pd); 21,5 (Pt).
(2) Températures de fusion (^{0}C): 1460 (Ni); 1550 (Pd); 1770 (Pt).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ **Degrés d'oxydation**

◆ Les degrés d'oxydation les plus **communs** sont **+II** (à l'état *ionique*) dans le cas du **nickel**, **+II** (*non-ionique*) dans le cas du **palladium** (mais **+IV** est également important) et **+II** et **+IV** dans le cas du **platine** (**+IV** etant le *plus stable* et également *plus stable* que **Pd (IV)**).

◆ Bien que le degré d'oxydation **+II** est notamment *important* dans la chimie de **tous** les métaux du groupe, la *tendance* (générale pour les métaux de transition) d'*augmentation*, dans le groupe, de la *stabilité* des degrés d'oxydation *supérieurs* est illustrée par les valeurs maximales des degrés d'oxydation (table IX.16.) et par l'importance de plus en plus marquée du degré d'oxydation **+IV**. On observe également, en descendant dans le groupe, la *diminution* de l'aptitude pour la formation des *composés ioniques simples*.

◆ Le degré d'oxydation **zéro** est rencontré dans des composés (complexes) de tous ces métaux, par exemple dans $K_4[Ni(CN)_4]$ et le *tétracarbonyle* $Ni(CO)_4$.

◆ **Ni (+I)** est connu en $K_2[Ni(CN)_3]$, qui est, probablement, un *dimère*.

◆ Le degré d'oxydation **+II** est le *plus important* et il est *stable* dans des composés de *tous* les métaux du groupe.

- La couleur *verte* des **sels simples** du **Ni(II)** est déterminée par le *cation hydraté* $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$; de nombreux *sels anhydres* du **Ni(II)** sont *jaunes* mais la couleur dépend également de l'électronégativité de l'*anion*, ainsi que $NiBr_2$ est *jaune*, pendant que NiI_2 est *noir*.
- Sont connus également des **sels doubles** du **Ni(II)** avec des *alcalins* ou le cation d'*ammonium*, comme $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$; ils sont *isomorphes* avec les *sels doubles* correspondants de *Fe(II), Co(II), Mg(II)* ou des autres *métaux divalents*.
- Le **nickel II** peut former de nombreux **complexes** qui peuvent être facilement *réduits* en complexes correspondants du **Ni(I)** et même du **Ni(0)**, mais leur *oxydation* en complexes du **Ni(III)** est *très difficile*[1].

Par exemple:

$$[Ni^0(CN)_4]^{4-} \leftarrow [Ni^I(CN)_3]^{2-} \leftarrow [Ni^{II}(CN)_4]^{2-} \xrightarrow{NON} Ni^{III}$$

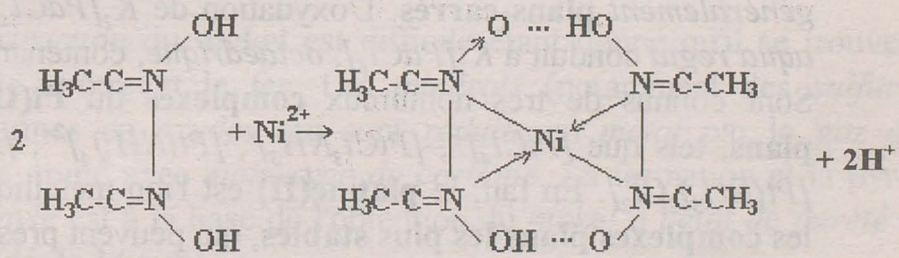
(1) Ce comportement est opposé à celui des complexes de Fe(II) et Co(II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ Les **complexes** du **Ni(II)** peuvent avoir des **géométries** différentes, **octaédrique**, **plane carrée** ou **tétraédrique**, en fonction de la *nature* et du *nombre des ligands*, qui déterminent la nature des *orbitales* atomiques utilisées par le **nickel (II)** en coordination.

▪ Les *complexes* **plans-carrés** tels que $[Ni(CN)_4]^{2-}$ sont formés avec des *ligands très forts* (*hybridation* **dsp²** du **Ni(II) d⁸**); ils sont *diamagnétiques* (tous les électrons du **Ni(II)** étant *couplés*), leur *couleur* étant généralement *rouge*, *brune* ou *jaune*.

Un tel complexe notamment important (utilisé dans le *dosage gravimétrique* du **Ni(II)** est celui formé avec **diméthyleglyoxime**; ce complexe *rouge*, *électriquement neutre*, se formant facilement dans des solutions faiblement ammoniacales est un **chélate** (complexe *cyclique*).



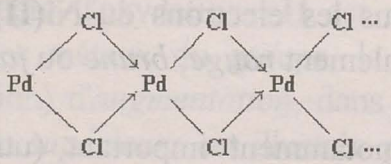
▪ Les *complexes* **octaédriques** du **Ni(II)**, tels que $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ et $[Ni(en)_3]^{2+}$ (1) ont deux électrons découplés, étant donc **paramagnétiques** (*hybridation* **sp³d²** du **Ni^{2+}**, avec les *deux électrons découplés* dans la sous-couche **3d**); leur *couleur* est généralement *verte* ou *bleue*.

▪ Les *complexes* dans lesquels les ligands coordinés à **Ni^{2+}** sont des anions halogénure (tel que $NiCl^{4-}$) ou ceux où, à côté des ions halogénure on a des ligands volumineux (triphénylephosphine, oxyde de triphénylephosphine etc.) sont **tétraédriques** et paramagnétiques (deux électrons découplés dans la sous-couche 3d du Ni^{II}, hybridisé sp^3); leur couleur est bleue ou verte.

(1) En éthylènediamine.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ Le palladium et le platine existent dans le degré d'oxydation +II dans des halogénures MX_2, des sulfates MSO_4, des nitrates $M(NO_3)_2$ et des oxydes MO, mais ces *solides*, à l'état **anhydre**, sont *généralement* **non-ioniques**. Ainsi, $\mathbf{PdF_2}$ est, en apparence, *ionique*, mais $\mathbf{PdCl_2}$, à l'état *solide*, forme un *polymère linéaire* (contenant des *unités planes* $\mathbf{PdCl_4}$).



▪ $\mathbf{[Pd(H_2O)_4]^{2+}}$ peut être présent en *solution aqueuse* et en *HCl* se forme $\mathbf{[PdCl_4]^{2-}}$. Sont connus également des *amines*, tels que $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ et $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$. Les *complexes* du **Pd(II)** sont *généralement* **plans-carrés**. L'oxydation de $K_2[PdCl_4]$ (*plan*) avec *aqua regia* conduit à $K_2[PdCl_6]$, *octaédrique*, contenant **Pd(IV)**.
Sont connus de très nombreux **complexes** du **Pt(II)**, également **plans**, tels que $[PtCl_4]^{2-}$, $[PtCl_3NH_3]^-$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. En fait, le **platine(II)** est l'ion métallique qui donne les **complexes plans les plus stables**, qui peuvent présenter, suivant le cas, l'**isomérie géométrique** *cis-trans* (par exemple, dans le cas de $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

◆ Les composés contenant des métaux de ce groupe dans le degré d'oxydation **+III** sont plutôt *rares*, par exemple $\mathbf{Ni_2O_3 \cdot \mathit{n}H_2O}$, $\mathbf{PdF_3}$, $\mathbf{PtCl_3}$.

◆ La *stabilité* du degré d'oxydation **+IV** augmente dans l'ordre *Ni<Pd<Pt*.

○ Ainsi, est connu l'oxyde $NiO_2 \cdot nH_2O$ et certains complexes instables comme $K_2[NiF_6]$.

○ $H_2[PdCl_6]$ est aussi instable, mais existe PdF_4.

○ Par opposition, on connaît tous les halogénures PtX_4; l'oxyde PtO_2, également connu, est amphotérique, avec les bases fortes il forme $[Pt(OH)_6]^{2-}$.
Des complexes octaédriques du Pt(IV) donnent des isomères géométriques particulièrement stables[(1)].

(1) Similairement aux complexes correspondants du Co(III).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le platine forme (non-habituellement pour les métaux de transition) des alkyle-dérivés par réaction de Grignard.

$$PtCl_4 + CH_3MgI \rightarrow (CH_3)_3PtI$$

$$(CH_3)_3PtI + NaCH_3 \rightarrow (CH_3)_4Pt$$

Les deux *alckyle-dérivés* du **Pt (IV)** sont *stables* et *solubles* dans des *solvants organiques* et, à l'état *solide*, ils existent comme *tétramères*.

◆ Le degré d'oxydation **+V** est représenté par $\mathbf{PtF_5}$.

◆ $\mathbf{PtF_6}$ et $\mathbf{PtO_3}$ sont les seuls composés connus dans le degré d'oxydation **+VI**.

➢ **Extraction, applications pratiques**.

◆ L'*extraction* du **nickel** est difficile étant donné qu'il se trouve *associé* avec le *cuivre* et le *fer*. Les *minerais* (notamment des *sulfures*) sont transformés en *oxydes* qui sont *réduits* en *métal* par le *gaz d'eau* et, ensuite, traité avec *monoxyde de carbone*. La formation et la pyrolyse du *carbonyle* est à la base de l'obtention du *nickel à l'état de pureté avançée* (procédé de *Mund*).

$$Ni + CO \underset{180^0C}{\overset{60\text{-}80^0C}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4$$

Le *nickel* est largement *utilisé* dans la fabrication des *alliages*; il optimise les propriétés mécaniques et la résistence chimique des *aciers*.

◆ Le **palladium** et le **platine** sont obtenus le plus fréquemment par des *procédés hydrométalurgiques*. Ils ont des *propriétés catalytiques* rémarquables et sont utilisés également dans la *mécanique fine*.

IX.7.4. Comparaison horizontale des groupes du fer, du cobalt et du nickel

Les **métaux ferriques** (**Fe, Co, Ni**) présentent des *analogies horizontales* assez marquées et ils **diffèrent** des métaux **platiniques** (**Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt**) mais ces deux *catégories* des métaux appartenant au groupe **8A** ont également certains **traits communs**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les **deux catégories** sont formées par des **métaux de transition typiques**. Ils présentent, tous, de la **valence variable**, dans des composés **colorés**, nombreux d'eux étant des **composés de coordination**. Tous ces métaux manifestent des *propriétés* **catalytiques** *remarquables*.

➢ Les **différences** entre les *deux catégories*:
- la **réactivité chimique** plus *marquée* des métaux de la quatrième période (**métaux ferriques**, *Fe, Co, Ni*);
- la plus grande **stabilité** des *degrés d'oxydation supérieurs*, l'aptitude pout la formation de *composés* essentiellement **covalents,** dans le cas des **métaux platiniques** et leur caractère **noble** plus *marquée*,

sont celles *normalles* et *attendables* (*évolution verticale*) dans les groupes de *transition*.

Ainsi:

➢ Dans le cas des **métaux ferriques**, beaucoup plus **réactifs**:

◆ La **réactivité chimique** *diminue* dans l'ordre **Fe>Co>Ni**.

◆ Bien que les *degrés d'oxydation les plus élevés* sont **Fe(+VI), Co(+V)** et **Ni(+IV)** ces métaux *dépassent* **rarement** (dans leurs composés) le degré d'oxydation **+III**.

◆ La *tendance* pour former des **composés trivalents** *diminue* dans la période; ainsi, le degré d'oxydation **+III** est assez *commun* dans le cas du **fer**, pendant que le **cobalt (III)** est un *agent oxydant fort* (lorsqu'il n'est pas *complexé*) et le **nickel** est *divalent* dans ses *composés simples*.

◆ Les *degrés d'oxydation* **inférieurs** existent dans des *composés* essentiellement **ioniques**.

◆ Ces métaux sont *relativement* **abondants**.

➢ Les **métaux platiniques** (*Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt*) sont beaucoup plus **nobles** que les *métaux ferriques*.

◆ Ils sont affectés *peu* par les *acides*.

◆ La *réactivité chimique* de ces métaux *augmente* dans les *périodes* (de Ru à Pd et de Os à Ir), tendance *opposé* à la celle observée dans le cas des métaux *ferriques*.

◆ Les *halogènes* réagissent sur ces métaux seulement à des *températures élevées*, en formant les *composés* contenant les métaux dans leurs *degrés d'oxydation* **élevés** (**RuF_6, OsF_7, OsF_6, RhF_6, IrF_6, PdF_4, PtF_6**).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Les *degrés d'oxydation* **inférieurs** sont **instables** (sauf dans des *complexes*) et le nombre de composés **ioniques** formés par ces métaux est très **réduit**.

◆ En raison de la *contraction des lanthanoïdes* les éléments du *même groupe* appartenant à la *deuxième* et à la *troisième séries de transition* sont très **similaires**; leurs *volumes atomiques* étant très *voisins*, les **masses volumiques** d'*osmium*, d'*iridium* et du *palladium* sont presque **doubles** aux celles du *ruthénium*, du *rhodium* et, respectivement, du *platine*.

◆ Tous les six éléments sont **rares**.

IX.8. Le groupe du cuivre (1.B, métaux de monnaies)

Table IX.17.

Elément	Symbole	Structure électronique	Degrés d'oxydation
Cuivre	Cu	[Ar] $3d^{10}4s^1$	I, **II**, III
Argent	Ag	[Kr] $4d^{10}5s^1$	**I**, II, III
Or	Au	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	I, (II), **III**

Comparaison avec le groupe 1A

Les métaux du groupe **1B** ont, comme les métaux du groupe **1A, un seul électron** dans une *sous-couche de valence* extérieure **ns** mais, à l'exception de la *conductibilité électrique élevée*, le *comportement* des deux groupes est assez **différent**, en raison de la sous-couche **(n-1)d** (immédiatement intérieure), *complètement remplie*, des métaux du groupe **1B**.

➢ Le *faible* **effet d'écran** des électrons **(n-1)d** *élève* l'**énergie de première ionisation** des métaux du groupe **1B**.

Ainsi, l'*énergie de première ionisation* du *cuivre* est 745 $kJmol^{-1}$, pendant que pour le *potassium* (l'alcalin appartenant à la même période, [Ar] $4s^1$) elle est de 419 $kJmol^{-1}$.

➢ Le départ d'un électron **(n - 1)d** est *plus facile* que celui d'un électron **(n - 1)p**, ainsi que le degré d'oxydation **+II**, *interdit* aux *alcalins*, est *assez présent* dans les composés des métaux **1B**(1) (étant le plus commun dans le cas du cuivre(2)).

(1) Energies de seconde ionisation ($kJmol^{-1}$): 1958 (Cu); 3051 (K).

(2) Les métaux du groupe du cuivre présentent valence variable.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Les électrons **(n - 1)d** des métaux **1B** (ayant des atomes moins volumineux[1]) créent une **liaison métallique forte** ainsi que leurs *réseaux cristallins* sont plus **compacts** que ceux des alcalins[2].

Par suite, les *températures de fusion* et d'*ébullition* et les *masses volumiques* des métaux **1B** sont beaucoup plus *élevées* que celles des alcalins correspondants (par exemple, T_f (^{0}C): 1083(Cu); 63,6(K)).

➢ Les valeurs élevées des *énergies d'ionisation* et des *enthalpies de sublimation* **réduisent** la **réactivité chimique** des métaux **1B** (bien que ces facteurs *endothermiques* peuvent être partiellement *compensés* par des facteurs *exothermiques* (tel que l'énergie d'hydratation); par suite, en s'opposant aux alcalins (très réactifs et réducteurs), les métaux **1B** sont des métaux **nobles** (et plutôt oxydants)[3].

◆ La **réactivité chimique** des métaux **1B** *decroît* dans l'ordre: **Cu>Ag>Au** (en s'opposant à la tendance des alcalins).

◆ Les **oxydes** et les **hydroxydes** des *alcalins* sont fortement **basiques** et **solubles** dans l'eau, pendant que les métaux du *groupe du cuivre* forment des *oxydes insolubles* dans l'eau.

◆ Les composés simples des *alcalins*, **non-colorés**, contiennent des *ions* monovalents positifs $\mathbf{M^+}$; ces métaux forment des *complexes* seulement avec des *ligands très forts*. Par opposition, les métaux du groupe **1B** présentent de **valence variable** (les degrés d'oxydation les plus *communs* étant **Cu(II), Ag(I)** et **Au(III)** et manifestent une aptitude marquée pour la formation de complexes; les composés des métaux 1B sont, le plus frequemment, colorés.

Réactivité chimique des métaux du groupe 1B.

Les métaux de ce groupe sont **nobles** (très peu réactifs); ils sont attaqués seulement par les agents oxydants forts, le plus réactif étant pourtant le *cuivre*.

○ Le **cuivre** réagit sur l'**acide nitrique** *en toute concentration*:

$$3Cu + 8HNO_3 \xrightarrow{dil.} 2NO + 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3 \xrightarrow{conc.} 2NO_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

(1) En raison de la charge nucléaire effective élevée.

(2) Masses volumiques (g/cm^3): 8,95 (*Cu*, réseau *cfc*); 0,86 (*K*, reseau *cc*).

(3) Les potentiels d'électrode ε^0_A: fortement négatifs aux alcalins et positifs dans le groupe 1B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Le **cuivre** est attaqué également par l'*acide sulfurique concentré*.

○ Pour *dissoudre* l'**or**, il est nécessaire d'utiliser **aqua regia** (l'*acide nitrique* agissant comme un *agent oxydant* et les anions *chlorure* comme des *agents complexants*.

○ Les métaux **1B** sont également *attaqués* (à chaud) par les *halogènes* les plus réactifs avec formation des *halogénures* respectifs dans les degrés d'oxydation les plus *stables* des métaux.

Composés chimiques des métaux du groupe 1B.

➢ Les composés **simples** et **complexes** contenant les métaux dans le degré d'oxydation **+I** sont, dans leur *plupart*, **non-colorés**, en raison de l'*occupation complète* de la sous-couche **(n - 1)d^{10}**.

Cu_2O (*rouge*) représente une *exception* notable.

En raison de la stabilité attendue de l'état **monovalent** (configuration **d^{10}** de la couche périphérique) le degré d'oxydation **+I** *devrait* être le *plus stable* pour *tous* les métaux du groupe, ce qui *ne correspond pas à la réalité*.

◆ Seulement l'*argent* est le **plus stable** comme **Ag(I)**, à l'état *solide* autant qu'en *solution*.

$$2Cu^{+} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} Cu^{2+} + Cu \qquad K = 1{,}6 \cdot 10^{6}$$

$$3Au^{+} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} Au^{3+} + Au \qquad K = 1 \cdot 10^{10}$$

Ces *constantes d'équilibre* prouvent clairement que, *en solution aqueuse*, **Cu^{+}** est *rare* et **Au^{+}** est *pratiquement inexistent*. Les seuls *composés* contenant **Cu(I)** ou **Au(III) stables en eau** sont soit **insolubles** (par exemple **Cu_2O, Cu_2S, CuCl, CuBr, CuI**), soit **complexes**.

○ L'*oxyde* **Cu_2O** et le *sulfure* **Cu_2S** sont *plus stables* à *température élevée* que ceux du **Cu(II)**. En revanche, **Cu(I)** est *plus stable* que **Cu(II)** en *acétonitryle*, ce qui illustre bien l'importance de la *solvatation* pour la stabilité des composés en solution.

○ **Cu_2O** (*rouge*) peut donc s'obtenir par *chauffage* de **CuO** (*noir*) ou de **Cu** en *atmosphère oxydante au-dessus de 800^{0}C*. **Cu_2O** peut également s'obtenir sous forme de *poudre jaune ou rouge* par *réduction à froid* d'une solution *alcaline* d'un sel de *cuivre(II)*, avec *hydrazine* N_2H_4, par exemple. En particulier, le complexe de *cuivre(II)* avec l'ion *tartrate* en

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

solution *alcaline* (ou *liqueur de Fehling*) est réduit en **Cu_2O** par le *glucose* (réaction utilisée pour la détection et le dosage de glucose).

○ **Cu_2S** s'obtient généralement sous forme *non-stoechiométrique*, par chauffage de *cuivre* et de *soufre* à l'*abri de l'air*.

○ **CuCl** et **CuBr**, *très peu solubles* dans l'eau, s'obtiennent par la *réduction* avec le *cuivre* d'une solution *acide* du *complexe* de **Cu(II)** correspondant, par exemple:

$$[CuCl_4]^{2-} + Cu \rightarrow 2[CuCl_2]^-$$

par dilution: $[CuCl_2]^- \rightarrow$ **CuCl** $+ Cl^-$

○ Le *chlorure*, **CuCl** est souvent formulé comme *dimère*, **Cu_2Cl_2**, mais à l'état *gazeux* on a un *mélange monomères* **CuCl**, *dimères* **Cu_2Cl_2** et *trimères* **Cu_3Cl_3**; à l'état *solide* (type structural de *blende*) il *conduit* le courant électrique. *Dissolu* dans *HCl*, le chlorure **CuCl** forme les ions **$[CuCl_2]^-$**, importants pour l'*absorbtion du monoxyde de carbone*.

○ **CuI** s'obtient par la *réduction* du **Cu^{2+}** avec l'anion *iodure* **I^-** (*CuI_2* étant *instable*):

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2\mathbf{CuI} + I_2$$

Cette réaction est utilisée dans le *dosage volumétrique du cuivre* (l'*iode* résultant en solution pouvant être facilement *dosé* avec de *thiosulfate*):

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

○ Le *thiocyanate de cuivre(I)*, **CuCNS**, est également un exemple de composé *insoluble*, utilisé pour le *dosage gravimétrique du cuivre*:

$$2Cu^{2+} + SO_3^{2-} + CNS^- + H_2O \rightarrow CuCNS + SO_4^{2-} + 2H^+$$

○ **Cu(I)** et **Au(I)** peuvent être *stabilisés* en *solution* par formation de certains **complexes**.

Les **cyano-complexes**(1) sont utilisés pour l'*extraction* des métaux **1B** (notamment de l'*argent* et de l'*or*) des minerais (les métaux étant ensuite *récupérés* par la *réduction* des complexes avec de *zinc*):

$$4Au + 8CN^- + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4[Au(CN)_2]^- + 4OH^-$$

(1) Les ions CN^- peuvent fonctionner comme agents complexants et comme des agents réducteurs: $2Cu^{2+} + 2CN^- \rightarrow 2Cu^+ + (CN)_2$ (cyanogène)
$Cu^+ + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ Les **complexes du cuivre (I)** sont *nombreux* et de *structures très variées*, par exemple: $[CuCl_2]^-$ *linéaire*; $[Cu(CN)_3]^{2-}$ *trigonal plan*; $[Cu(CN)_4]^{3-}$ *tétraédrique*; $[CuCl_3]^{2-}$ *chaîne* de *tétraèdres* $CuCl_4$ *unis par deux sommets*.

○ Contrairement au Cu(II), **Cu(I)** forme plusieurs **composés organométalliques**. En particulier, *CuCl* dissolu dans *HCl concentré* absorbe l'*acétylène* en donnant $[CuCl, C_2H_2]$ et $[CuCl_2, C_2H_2]^-$. Le complexe $[Cu(NH_3)_2]^+$ donne avec les *acétyléniques vrais* (*R-C≡CH*) des *précipités* jaune ou rouge. Certains composés *organométalliques* du *cuivre(I)* sont utilisés comme *catalyseurs*.

◆ **Ag(I)** forme de *nombreux composés* **simples** et de certains composés **complexes.**

○ Les *composés simples* sont, dans leur *plupart, ioniques* et *stables dans l'eau*.

○ $AgNO_3$ est l'un des sels les plus importants.

○ Ag_2O est *prédominant basique*; il se *dissout* dans des *acides* et, lorsqu'il est *humide*, il se transforme en *carbonate*, Ag_2CO_3 (par *absorbtion* de *dioxyde de carbone*). Mais Ag_2O se *dissout* également dans *NaOH*, ce qui illustre bien son caractère **amphotère**.

○ A l'*exception* de **AgF** les *halogénures* d'argent(I) sont *insolubles dans l'eau*.
AgCl et **AgBr** sont *solubles* dans NH_4OH[1], avec formation de l'*amino-complexe linéaire* $[H_3N \rightarrow Ag \leftarrow NH_3]^+$. Le *thiosulfate de sodium* forme avec les *halogénures d'argent(I)* le *complexe* également *linéaire* $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ utilisé dans la technique *photographique*.

➢ La *stabilité* du degré d'oxydation **+II** dans les composés des métaux **1B** suit l'*ordre décroissant* **Cu>Ag>Au**.

◆ Contrairement au $Cu^+_{(aq)}$, $Cu^{2+}_{(aq)}$, d^9 (*paramagnétique*, avec un électron célibataire) est *stable en solution aqueuse* sous forme de cation $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. La stabilité de $Cu^{2+}_{(aq)}$ est fondamentalement liée à sa grande *enthalpie d'hydratation*[2].

(1) AgCl est soluble même dans NH_4OH dilué.
(2) Voir la différence avec Cu^+, plus stable que Cu^{2+} en acétonitryle.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ Les cations $Cu^{2+}_{(aq)}$ peuvent être *associés* **en solution** à un *anion* quelconque à l'*exception* de $\mathbf{CN^-}$ et $\mathbf{I^-}$ qui donnent *CuCN* et *CuI* insolubles (cf. ci-dessus).

○ $\mathbf{[Cu(H_2O)_6]^{2+}}$ peut exister à l'**état cristallin** *associé*, par exemple, à ClO_4^- ou NO_3^-.

○ D'autres **sels hydratés** du **Cu(II)** contiennent le cation $\mathbf{[Cu(H_2O)_4]^{2+}}$, par exemple le *sulfate*, $\mathbf{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$, dont la dénommination correcte, *sulfate de tétraaqua cuivre II, monohydraté* reflète la *structure rèele*, $\mathbf{[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O}$ (sur les cinq molécules d'eau, *quatre* entourent *en carré* l'ion $\mathbf{Cu^{2+}}$, avec, à une distance plus grande de part et de l'autre, les oxygènes de *deux* groupements sulfate SO_4^{2-}; *chaqun* de ces groupements SO_4^{2-} est lié à *deux cations* $\mathbf{Cu^{2+}}$ dans des *chaînes* reliées entre elles par la *cinquième molécule d'eau*, à l'aide de *liaisons hydrogène*).

○ Les **sels hydratés** du **Cu(II)**, à l'état *solide* autant qu'en *solution*, sont généralement *bleues* (l'ion $Cu^{2+}_{(aq)}$ possède des *bandes d'absorbtion* dans le spectre *visible*).

○ Les **sels anhydres CuF, $\mathbf{CuNO_3}$, $\mathbf{CuSO_4}$** sont *non-colorés* et, étant donné que le *nitrate anhydre* $\mathbf{CuNO_3}$ *sublime*, il est probablement *covalent*. Observer que le chauffage du nitrate hydraté ne permet pas d'obtenir le nitrate anhydre thermiquement stable. Ce dernier a pu être obtenu par réaction du cuivre, dans des conditions convenables, sur N_2O_4 liquide (exemple qui illustre bien l'utilisation en synthèse des solvants non-aqueux).

$$Cu_{(s)} + 2N_2O_{4\,(l)} \rightarrow Cu(NO_3)_{2\,(s)} + 2NO_{(g)}$$

○ Les *halogénures anhydres* $\mathbf{CuCl_2}$ et $\mathbf{CuBr_2}$, à l'état **solide** forment des structures *polymérisées en chaîne* (*unités* $\mathbf{CuX_4}$ avec *deux atomes d'halogène en pont*), mais à la *dissolution* dans l'*eau* ils *hydrolysent*.

○ L'addition de $\mathbf{OH^-}$ à une solution du *cation* **cuivre (II)** donne un précipité bleu pâle gélatineux d'*hydroxyde de cuivre* $\mathbf{Cu(OH)_2}$, *soluble* dans des *acides*, $H^+_{(aq)}$ (retour à $Cu^{2+}_{(aq)}$), mais également en *petite quantité* dans un *exces* de OH^- (**amphotérisme**) en donnant $\mathbf{[Cu(OH)_4]^{2-}}$. $\mathbf{Cu(OH)_2}$ est également *soluble* dans $NH_{3\,(aq)}$ *en excès*, avec formation du

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

complexe $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, bleu foncé (liqueur de *Schweitzer*); cette solution dissout la *cellulose* qui peut ultérieurement être régénerée(1).
Le cation $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ peut également être obtenu par attaque du *cuivre* avec l'ammoniac $NH_{3\,(aq)}$ en présence d'*air*.

○ Le cuivre (II) peut donner de nombreux complexes de structures variées; en plus de ceux déjà cités, ajoutons:
- $[Cu(NH_3)_4]^{2+}SO_4^{2-}$, carré;
- $[Cu(NH_3)_6]^{2+}2Br^-$, octaédrique;
- les carboxylates de cuivre, à structure en cage;
- les halocuprates II, par exemple $(Cs^+)_n[(CuCl_3)]^{n-}$, qui ont une structure en chaîne.

◆ **Ag(II)** est *peu stable*, bien que **AgO** et $\mathbf{AgF_2}$ sont connus. Le *difluorure* est un bon *agent fluorurant*.

$$AgF_2 \xrightarrow{T} AgF + F$$

◆ **Au (II)** est *encore moins stable*, bien que AuO et AuS probablement existent. $\mathbf{CsAuCl_3}$ ne contient pas Au(II) mais il est formé de $[AuCl_2]^-$ et $[AuCl_4]^-$, contenant donc les ions Au^+ et Au^{3+}.

➢ Le degré d'oxydation **+III** est *rare* pour le *cuivre* et l'*argent* mais il est le *plus commun* dans les composés de l'**or**.

◆ Les *composés* contenant **Cu(III)** sont *difficiles à obtenir*. On a isolé, par exemple $\mathbf{K_3[CuF_6]}$ (vert pâle) et $\mathbf{KCuO_2}$.
Des *céramiques*, contenant du *cuivre* aux degrés **II** et **III**, par exemple l'**oxyde mixte** *non-stoechiométrique*, $\mathbf{Ba_xLa_{2-x}CuO_{4-z}}$, ont été les premiers *matériaux synthétisés* **supraconducteurs** à des températures *relativement* élevées.

◆ Les *composés* contenant **Ag(III)** sont également *très rares*. On connaît, par exemple, $\mathbf{K[AgF_4]}$.

◆ En ce qui concerne les *composés* contenant **Au(III)** ils sont *plus nombreux*.

○ Tous les *halogénures* $\mathbf{AuX_3}$ sont connus.

(1) Procédé *cupro* ou *rayone Bemberg* utilisé jusqu'en 1960.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

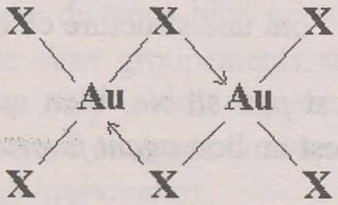
$AuCl_3$ s'obtient à partir des *éléments* ou par *dissolution* de l'or dans *aqua regia* suivie d'*évaporation*:

$$Au + HNO_3 + HCl \rightarrow H[AuCl_4] \rightarrow \mathbf{AuCl_3}$$

Le *tribromure* **$AuBr_3$** s'obtient également à partir des *éléments* et le *triiodure* **AuI_3** est préparé à partir de *tribromure*. **AuF_3** peut être obtenu seulement à l'aide des *agents fluorurants forts*.

$$Au + BrF_3 \rightarrow \mathbf{AuF_3} + 1/2Br_2$$

Ces halogénures sont covalents et la densité de vapeur et les mesurements chryoscopiques suggèrent une structure dimère:



○ L'*oxyde hydraté* **$Au_2O_3 \cdot nH_2O$** est *amphotère*; il se *dissout* dans des *bases fortes* et dans des *acides forts* (avec formation d'*anions complexes* **$H[AuCl_4]$**, **$H[Au(NO_3)_4]$** ou, respectivement **$H[Au(SO_4)_2]$**.

○ Des *complexes cationiques* de Au(III) sont également connus, par exemple **$[Au(NH_3)_4](NO_3)_2$**, *tétracoordiné*, avec une géométrie probable *plane-carrée*.

Abondance, extraction, application pratiques

➢ Ces métaux, étant **nobles**, exister **à l'état natif**.

Le **cuivre** est *peu abondant* dans l'écorce terrestre, environ 0,068% en masse. Il existe également à l'état *d'oxyde* **Cu_2O** (*cuprite*), de *carbonate* **$Cu_2CO_3(OH)_2$** (*malachite*) de *sulfure* **Cu_2S** (*chalcosine*) et surtout de *chalcopyrite*, **$CuFeS_2$**. L'**argent** et l'**or** sont également *peu abondants*.

➢ Les grandes lignes de la *fabrication industrielle* du **cuivre** à partir de la *chalcopyrite* sont: *concentration* du minerai par *flottation*, *chauffage* vers 1400 °C avec SiO_2 avec l'isolation du sulfure **Cu_2S** (*matte*)[1], *oxydation* de la matte par l'*air* (avec formation de **Cu_2O**, puis **Cu impur**), purification du **cuivre impur** (dit usuellement *blister*) par *électrolyse* (technique de l'*anode soluble*).

(1) Le sulfure de fer s'oxyde, puis se scorifie sous forme de silicate sur la matte cuivreuse fondue.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

L'**argent** et l'**or** sont obtenus notamment par *complexation* comme *cyano-complexes*) suivie de *réduction* (par *zinc*).

➢ Les métaux de ce groupe ont les *conductibilités électriques* et *thermiques les plus élevées* connues, d'où leur **utilisation** en *électrotechnique*. Leur caractère *noble* les rend utilisables dans la *bijouterie*. Etant malléables et ductiles à froid, ils se travaillent assez mal et ils sont souvent utilisés sous forme d'**alliages**.

◆ Dans le cas du **cuivre** les principaux **alliages** sont les **laitons** (alliages *cuivre-zinc*) et les **bronzes** (alliages *cuivre-étain*).

◆ Les **laitons industriels** contiennent *10 à 45 % de zinc*. Le zinc améliore la *résistance mécanique* et la *dureté* du cuivre, tout en abaissant son *prix* de revient. Les laitons se laissent *travailler* plus *facilement* que le cuivre.

◆ Les **bronzes industriels** contiennent de *4 à 23 % d'étain*. Ils se prêtent mieux au *moulage* que les laitons, mais il se travaillent moins facilement et il sont plus *coûteux*.

◆ Parmi les **autres alliages du cuivre**, citons: les *cuproaluminiums*, les *cuproplombs* (cousinets), les *maillecharts* (*Ni 20%, Zn 20%*), les *cupronickels* (qui résistent bien à la *corrosion*), les alliages *cuivre-or* (en bijouterie, un alliage *Au - Cu* à *18 carats* contient 18/24, respectivement 75% d'or). Dans ces deux derniers cas les métaux sont *miscibles en toutes proportions*.

Certains *composés* du **Cu(I)** ou du **Cu(II)** sont des bons **catalyseurs** industriels ou biologiques.

IX.9. Le groupe du zinc (2B)

Tableau IX.18.

Elément	Symbole	Structures électroniques	Degrés d'oxydation
Zinc	Zn	$[Ar]\ 3d^{10}4s^2$	I
Cadmium	Cd	$[Kr]\ 4d^{10}5s^2$	I
Mercure	Hg	$[Xe]\ 4f^{14}5d^{10}6s^2$	(I), II

Structures électroniques, degrés d'oxydation

➢ Tous les éléments de ce groupe ont **deux** électrons dans la *sous-couche de valence* **ns**, suivant immédiatement *après* une sous-couche **(n-1)d** *complètement occupée* (avec **dix** électrons).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Par suite, le *degré d'oxydation* **caractéristique** pour *tous* les métaux de ce groupe est **+II** (correspondant à l'enlèvement, ou, respectivement, à l'implication dans des covalences des **deux** électrons $\mathbf{ns^2}$.

◆ Ces métaux *ne peuvent pas* présenter des *degrés d'oxydation supérieurs* a **+II** (la grande *stabilité* de la sous-couche $\mathbf{(n-1)d^{10}}$, complètement remplie, *empêche* l'enlèvement des électrons **d** autant que leur implication dans des covalences).

◆ *Seulement* dans le cas du **mercure** on connât le degré d'oxydation **+I** dans des composés raisonablement stables, mais *jamais* à l'état *ionique* $\mathbf{Hg^+}$; les composés contenant **Hg(+I)** sont généralement des **dimères**, l'*ion* correspondant étant $\mathbf{[Hg\text{-}Hg]^{2+}}$.

◆ Généralement, la configuration de **(18+2)** électrons, caractéristique pour ces métaux est favorable pour la formation des *liaisons métal-métal* à l'état libre.

Analogies avec les groupes 2A et 1B. Propriétés physiques et réactivité chimique

Tableau IX.19. Propriétés des métaux du groupe du zinc.

		$_{30}$Zn	$_{48}$Cd	$_{80}$Hg
Abondance (% dans l'écorce terrestre)		$8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Masse volumique (g/cm^3)		7,133	8,65	13,55
Température de fusion (^{0}C)		419,5	320,9	- 38,87
Température d'ébullition (^{0}C)		906,0	767,0	357,0
Enthalpies de vaporisation (kJ/mole, à 25^{0}C)		130,5	112,8	60,87
Energies d'ionisation (eV)	I_I	9,394	8,993	10,437
	I_I	17,964	16,908	18,756
	I_{III}	39,722	37,480	34,2
Rayons atomiques (pm)		133,0	149,0	150,0
Rayons ioniques M (II), NC = 6 (pm)		88,0	109,0	116,0
Enthalpies d'hydratation d'ions M^{2+} (kJ/mole)		2060,0	1830,0	1840,0
$\varepsilon_A^0(M^{2+}_{(aq)}/M)$ (*V*)		- 0,763	- 0,403	+ 0,849

➢ Bien que dans les groupes **2A** et **2B** la structure électronique de la *couche périphérique* est la *même* $\mathbf{(ns^2)}$, en raison de l'existance, dans le groupe **2B**, de la sous-couche immédiatement intérieure $\mathbf{(n-1)d^{10}}$, les **analogies** entre les deux groupes sont plutôt **faibles**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Les **rayons atomiques** plus *courtes* et les **charges nucléaires effectives** *élevées* des métaux **2B** (dues au *faible effet d'écran* des orbitales **(n-1)d^{10}**) rendent les métaux du *groupe du* **cuivre** plus **denses** que les *alcalino-terreux* correspondants. Les métaux **2B** ont également des **températures de fusion** et **d'ébullition** très **basses**(1) et ils peuvent être **distillés**; de plus, les **énergies de sublimation** de ces métaux sont les **plus basses** parmi *tous* les autres groupes des métaux, à la seule *exception des* alcalins.

◆ *Les* **similitudes chimiques** avec le groupe **2A** sont, par suite, assez **faibles**; les *sulfates hydratés* sont *isomorphes* et certains *sels doubles*, tels que $K_2SO_4 \cdot HgSO_4 \cdot 6H_2O$ sont *analogues* à $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Par comparaison, les métaux appartenant au groupe du *zinc* sont **plus nobles**, **plus covalents** et **moins basiques** et présentent une *aptitude plus marquée* pour la formation de **composés complexes** que les métaux *2A*.

➢ En raison de la sous-couche **(n-1)d^{10} complète** (à l'état *neutre* autant que dans des *degrés d'oxydation positifs*) les métaux **2B** présentent **peu** de *propriétés* caractéristiques aux *métaux de transition* proprement dits.

➢ Les métaux du groupe du zinc (**2B**) ont des **rayons atomiques** *faiblement plus larges* que les métaux **1B**; *en dépit* des valeurs des **énergies d'ionisation** (*plus élevées* dans le cas des métaux **2B**) ils sont **plus réactifs** que les métaux **1B** (le caractère *moins noble* des métaux **2B** étant *favorisé* par les *énergies de sublimation basses* et par les valeurs *élevées* des *enthalpies de solvatation* des ions divalents).

➢ L'**activité chimique** des métaux **2B** *diminue* avec l'*augmentation du nombre atomique* (**Zn>Cd>Hg**) (tendance *similaire* à la celle rencontrée dans le groupe **1B**).

◆ L'*augmentation* de la **charge nucléaire effective** (en descendant dans le groupe **2B**) est *plus importante* que l'*augmentation* du **rayon atomique**.

◆ Le **zinc** et le **cadmium** sont des métaux **très actifs**, pendant que le **mercure** est, en fait, un métal **noble**. Ainsi, le groupe **2B** est le *premier, après* **4A**, où les métaux appartenant aux séries 3d et 4d (**Zn** et **Cd**) sont plus ressemblants que ceux appartenant aux séries 4d et 5d (**Cd** et **Hg**).

(1) Tableau IX.19.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Ainsi, le **zinc** et le **cadmium** sont *attaqués* par les *acides dillués*, pendant que le **mercure** est *soluble* seulement dans des *acides oxydants*.
- Le **zinc** est également *assez soluble* dans des *bases fortes* avec formation de **zincates** (par exemple Na_2ZnO_2), assez *semblables aux* aluminates.
- Le **caractère basique** *augmente* en descendant dans le groupe.

Composés chimiques des métaux 2B

❑ On a vu que le *degré d'oxydation* **carractéristique** de ces métaux dans leurs composés est **+II**.

➢ Les **composés simples** les *plus fréquents* de ces métaux sont les **oxydes**, les **halogénures** et d'autres **sels**.

➢ A l'*exception* des oxydes *CdO* et *HgO tous* les autres composés simples *binaires* **MX** (*X=O, S, Se, Te*) ont une *structure cristalline* des types **blende** ou **würtzite** ($NC^{(1)} = 4$); **CdO** cristallise avec la structure de *NaCl* (NC=6); **HgO** présente *deux formes cristallines*: l'une, **orthorombique**. contenant des *chaînes* (*non-linéaires*) formées d'*unités* **O-Hg-O** essentiellement *linéaires* et l'autre, **hexagonale**, *isostructurale* avec la *deuxième* forme (qui est la plus *stable*) du *cinabre*, *HgS* (*chaînes* en *hélice* formées d'*unités* **S-Hg-S** où l'*angle* entre les *liaisons* **S-Hg** est de *172 ^0C*).

➢ La *nature* des **oxydes MO** reflète l'*augmentation* de la *basicité* dans le groupe:

- **ZnO** est **amphotère** mais **CdO** et **HgO** sont **basiques**.
- *Tous* ces oxydes peuvent être *formés* par **combinaison directe**.
- Etant donné que **ZnO** et **CdO subliment**, ils doivent avoir un caractère **covalent** appréciable.
- **HgO** *ne sublime pas*; au *chauffage* il se **décompose**; cette propriété est utilisée pour la *préparation de l'oxygène*.
- La **stabilité thermique** des oxydes *decroît* dans l'ordre

  ZnO → CdO → HgO
- L'**oxyde de zinc** est *jaune* à des *températures élevées* et **blanc** *à froid*; l'**oxyde de cadmium** est *brun* à la *température de la chambre* et *blanc* à la température de l'*air liquide*.

(1) NC: nombres de coordination (du cation et de l'anion) dans les réseaux.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ces *composés divalents* ont la sous-couche **(n-1)d** *complète* et, par suite, leur *couleur* est liée probablement aux **défauts** de la structure cristalline (le *nombre* de défauts *augmente* avec la *température* et il est *nul* à *zéro absolu*).

➢ Le *degré d'hydratation* des **sels** et leur *comportement* pendant la *dissolution* dans l'*eau* dépend de la *nature du métal*:

◆ Les sels de **zinc** sont usuellement **hydratés**; à leur *dissolution* dans l'*eau* se forme le *cation tétraédrique* $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$.

◆ Les sels de **cadmium** sont **moins hydratés** et leur *dissolution* en eau n'a *pas* lieu avec une *ionisation complète*.

Par exemple CdI_2 forme, par dissolution en eau, un *mélange* $Cd^{2+}_{(aq)}$, $CdI^{+}_{(aq)}$, CdI_2, $CdI^{-}_{3(aq)}$ et $CdI^{2-}_{4(aq)}$ dans des *proportions* dépendant de la *concentration* de l'iodure.

◆ Le **sels de mercure** sont usuellement **anhydres** et ils *n'ionisent pas* significativement dans l'eau.

➢ Ces métaux présentent tous les **halogénures** MX_2 (*M=Zn, Cd, Hg; X=F, Cl, Br, I*), **obtenus**, *généralement*, par **réaction directe**.

◆ La **nature des liaisons** dans ces *halogénures* (et leurs **types structuraux** à l'état solide) sont largement sous l'influence des **effets de polarisation** (le pouvoir polarisant fort des ions positifs ajouté au caractère facilement polarisable de l'anion augmente le degré de covalence). Normalement, les ions de petite taille sont les plus polarisants mais, dans ce cas, le **pouvoir polarisant** *augmente* dans l'ordre $Zn^{2+} \rightarrow Cd^{2+} \rightarrow Hg^{2+}$ (1); d'autre part, l'*aptitude* des anions halogénure de se laisser **polarisés** *augmente* dans l'ordre $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$.

Par suite:

○ ZnF_2 (structure du type *rutile*, *CN=6*) et CdF_2 (structure du type *fluorine*, *NC=8*) sont les **seuls** *halogénures* **ioniques** formés par le **zinc** et le **cadmium**.

○ $ZnCl_2$ peut présenter **trois** *formes polymorphes*: **deux** ont des structures construites par des *tétraédres* $ZnCl_4$ et la **troisième** cristallise avec le réseau *en chaînes* de HgI_2 (2).

○ $CdCl_2$ et $ZnBr_2$ présentent des **structures polymérisées en couches** contenant, à l'intérieur d'*une couche*, un *empilement cubique compact* des anions X^-, avec les cations M^{2+} occupant des *sites octaédriques* délimités par des anions appartenant à des *couches alternantes*.

(1) En raison des effets d'écran de plus en plus faibles des orbitales $3d^{10}$, $4d^{10}$, $4f^{14}$, $5d^{10}$.
(2) Figure VI.5.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ Les structures de **CdI_2**, **$CdBr_2$** et **ZnI_2** sont *similaires*, à l'*exception* que l'*empilement des anions* **X^-** est *hexagonal compact*.

○ Les *halogénures* de **mercure (II)** présentent une *variation* intéressante des *types de réseau* cristallin: le *fluorure*, **HgF_2**, a le réseau de la *fluorine*, caractéristique aux *sels ioniques*; **$HgCl_2$** a un *réseau moléculaire* formé de *molécules* **$HgCl_2$** *linéaires*; bien que **$HgBr_2$** et **HgI_2** (rouge) ont, *tous les deux*, des *structures polymérisées en couches*, **$HgBr_2$** représente une *transition* entre le *type moléculaire* et le *type polymérisé en couches*, étant donné que, dans le réseau de ce dernier, *chaque* **Hg^{2+}** a, dans son *premier voisinage*, **deux atomes** de **Br**, son *deuxième voisinage* étant formé par autres **deux atomes** de **Br**, *plus éloignés*. Le *diiodure* rouge **HgI_2**, forme, à 126 ^{0}C, une *phase de transition reversible*, *jaune*, formée de *molécules* **HgI_2** *linéaires*.

➢ Les métaux du **groupe du zinc** ressemblent à **Be** et à **Mg** dans leur tendance de former des **complexes stables**. En effet, ces métaux forment *facilement*, dans leur *degré d'oxydation* **+II**, des **complexes** avec les ions *cyanide*, l'*ammoniac*, les *amines*, les ions *halogénure* et *plusieurs autres ligands*.

◆ le **zinc II** forme le plus fréquemment des complexes **tétracoordinés** (tétraédriques, par exemple *$K_2[Zn(CN)_4]$*), les complexes **octaédriques** (*NC=6*) étant plutôt **rares**, par exemple **$[Zn(en)_3]^{2+}$**. L'*acétate basique* **$(CH_3COO)_6Zn_4O$** est *ressemblant*, du point de vue *structural*, au composé *similaire* du *béryllium* (figure VII.5) mais celui du **zinc** *hydrolyse plus facilement* (étant donné que **Zn^{2+}** peut *augmenter* son *nombre de coordination* de **4** à **6**, par la contribution de *deux molécules d'eau / Zn^{2+}*).

◆ Les **complexes du cadmium** sont généralement *similaires* aux ceux du zinc (sur le plan des *ligands* les plus fréquents et de la *préférence* pour la *géométrie* **tétraédrique**); une *exception* notable est représentée par les *hydroxo-complexes*, étant donné que **$Cd(OH)_2$** *n'est pas amphotérique*. Le **cadmium** présente également une faible tendance pour la formation de *complexes* ayant le *nombre de coordination* égal à **deux**[1].

(1) Tendance pourtant plus marquée dans le cas des complexes de Hg(II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Le **mercure II** manifeste également *usuellement* la tendance pour la formation de **complexes tétraédriques**, mais:

○ La **stabilité** des *complexes* formés par **Hg(II)** est beaucoup *plus grande* que la celle des *complexes* formés par **Zn(II)** et **Cd(II)** (comportement *non-usuel*, étant donné que les complexes formés par les ions moins volumineux sont généralement plus stables).

○ Dans les *complexes tétraédriques* du Hg(II) les *premiers* **deux** *ligands* sont sensiblement *plus fortement liés* que les deux autres, ce qui suggère une *tendance marquée* du **Hg(II)** pour la formation de **complexes linéaires**, ayant le *nombre de coordination* égal à **deux.**

Ainsi, certains *amino-complexes tétracoordinés* de **Hg(II)** *perdent d'ammoniac* à l'état *solide*:

$$[Hg(NH_3)_4](NO_3)_2 \rightarrow [Hg(NH_3)_2](NO_3)_2 + 2NH_3$$

De plus, l'existance, dans la solution de *dichlorure de Hg(II)* de $\mathbf{HgCl_2}$ à côté des *anions complexes* $\mathbf{[HgCl_4]^{2-}}$, est une *preuve* de cette tendance.

○ Le **mercure (II)** manifeste une *préférence très marquée* pour les *ligands volumineux*, fortement *polarisables*. Bien que ses *composés* contenant des *ligands* avec des *atomes donneurs* d'**azote** sont *très stables*, **Hg(II)** préfère *notamment* les *donneurs* de **soufre** que les donneurs d'*oxygène*.

○ L'*ordre de l'augmentation* de la **stabilité** des **halogéno-complexes** de **Hg(II)** est $\mathbf{Cl^-<Br^-<I^-}$, la tendance de former des *fluoro-complexes* étant très *faible* ou *nulle*.

Le complexe $\mathbf{K_2[HgI_4]}$ est bien connu sous le nom de *réactif* de **Nessler**, utilisé pour la détection de l'*ammoniac* (avec lequel il forme une *coloration jaune* ou un *précipité brun*).

○ Le mercure (II) *ne forme pas* des *hydroxo-complexes* (**HgO** étant *basique*).

○ Le *sulfate* de **mercure (II)**, en présence d'une *protéine* et de *nitrate de sodium*, forme un **complexe rouge** (le *teste* de **Millon** pour les *protéines*).

➢ Les métaux du groupe **2B** manifestent également une certaine tendance pour la formation d'**organo-complexes**.

◆ Les **organo-complexes** de **Zn(II)** et de **Cd(II)**, tel que $\mathbf{(C_2H_5)_2Zn}$, ont été utilisés dans les *synthèses organiques avant* la découverte des *réactifs de Grignard* (*RMgX*). Ces **organo-complexes de Zn(II)** et **Cd(II)**, comme les composés

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

organométalliques de *Li* et *Mg* se *décomposent* rapidement au contact de l'*oxygène* ou de l'*humidité*.

◆ Les **composés organo-mercuriques** se forment *facilement* par la *réaction* des composés *organo-magnésiens* (réactifs de *Grignard*) avec $HgBr_2$. Ces composés **organo-mercuriques** sont *résistants* à l'attaque de l'*oxygène* et de l'*humidité* et peuvent être utilisés dans l'*air*.

❑ Le **degré d'oxydation +I** est plutôt *rare* et le plus fréquemment *instable* dans les *composés* des métaux **2B**.

◆ Ont été rapportés quelques **composés simples** contenant **Zn(+I)** et **Cd(+I)** mais seulement l'existence de *certains composés* de **Cd(I)** (par exemple **CdCl**) à été indubitablement *prouvée;* pourtant, ces composés sont **fortement instables**, se *décomposant* au contact de l'*oxygène* ou de l'*eau*.

◆ Certains **composés simples**[1] contenant **Hg(+I)** sont raisonnablement *stables*. Ces composés sont *non-usuels*, dans le sens qu'ils contiennent le cation métallique Hg_2^{2+} (avec une **liaison métal-métal**). Cet ion a donc la structure $[-Hg-Hg-]^{2+}$, les *composés* le contenant étant **diamagnétiques**. Les **preuves** expérimentales en faveur de cette structure sont nombreuses:

○ *Constantes d'équilibre*:

Les composés **Hg(I)** peuvent être souvent *obtenus* par la *réduction* du *composé* **Hg(II)** correspondant avec du **mercure**.

Si la réaction correspondante est:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg \rightarrow 2HgNO_3$$

$$(Hg^{2+} + Hg \rightarrow 2Hg^{+}),$$

le loi de l'action des masses conduirerait à la relation:

$$[Hg^{+}]^2/[Hg^{2+}]=cte,$$

ce qui n'est pas vérifié par l'expériment. Par contre, l'expériment prouve que:

$$[(Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}]=cte,$$

ce qui indique une réaction:

$$Hg^{2+} + Hg \rightarrow Hg_2^{2+}.$$

(1) Par exemple: Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2I_2, Hg_2O.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

○ *Analyse avec des rayons* **X**:
La structure cristalline du *chlorure de* **Hg(I)** relève que la **maille élémentaire** *ne contient pas* d'**ions discrets** Hg^+, mais des *molécules linéaires* **Cl-Hg-Hg-Cl** prouvant l'existence des *liaisons* **Hg-Hg** et suggérant une *hybridation* **sp** du mercure.

○ *Conductivité électrique*:
On a comparé la **conductivité électrique** d'une *solution* de **nitrate de mercure (I)** avec celle des solutions des autres sels: $AgNO_3$ et $Pb(NO_3)_2$ (dans les mêmes conditions).
Une *ionisation* (en solution) du $HgNO_3$ telle que

$$HgNO_3 \xrightarrow{aq} Hg^+_{(aq)} + NO^-_{3(aq)},$$

devrait conduire à une conductivité électrique similaire à la celle du *nitrate d'argent*, contenant les *ions monovalents* $Ag^+_{(aq)}$. *En realité*, la conductivité électrique *déterminée* est similaire à la celle du *nitrate de plomb* (contenant les *cations divalents* $Pb^{2+}_{(aq)}$), ce qui conduit à la conclusion que l'*ionisation* du **nitrate de mercure** (I) a lieu après le schéma:

$$Hg_2(NO_3)_2 \xrightarrow{aq} Hg^{2+}_{2(aq)} + 2NO^-_{3(aq)}$$

○ *Spectres Raman*
Tous les **nitrates métalliques** présentent le **même** *spectre Raman*, déterminé par les **liaisons covalentes** formant l'*ion* NO_3^-; le spectre du *nitrate de mercure (I)* présente une **ligne supplémentaire**, issue de la **liaison Hg-Hg**.

◆ Les *composés* contenant **Hg(I)** sont *généralement solides*, peuvent être généralement *préparés* par la *réaction* du **mercure métallique** avec le **composé** correspondant du **Hg(+II)**.

◆ **Hg(I)** donne **peu de complexes**, probablement comme conséquence de la *taille volumineuse* du cation; de plus, en ajoutant à un *sel* de **Hg(I)** un *agent complexant*, le plus fréquemment le résultat est la **dismutation du Hg(I)** et la formation du **complexe** contenant **Hg(II)** et du **mercure** métallique.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Abondance, obtention, applications pratiques des métaux 2B

➢ Le **zinc** se trouve dans l'écorce terrestre dans une quantité correspondant à *132 p.p.m.*, les *minerais* les plus importants étant **$ZnCO_3$** (*smithsonite*) et **ZnS** (*blende*). Le **cadmium** et le **mercure** sont *plus rares*, ils formant le plus fréquemment des **minerais communs** (les *minérais* contenant du **cadmium** *seulement* étant *très rares*). Le principal *minerai* du **mercure** est le *cinabre*, **HgS**, qui est parfois *associé* avec du **mercure à l'état natif**.

➢ Ces métaux sont pourtant assez *familiers*, étant donné que leur **extraction** et leur **purification** sont *simples*.

◆ Le **zinc** est **obtenu** le plus *fréquemment* par le *grillage des minerais* (**ZnS, $ZnCO_3$**), la **réduction** de l'*oxyde* **ZnO** obtenu (avec du carbone, à 1200 ^{0}C), suivie de la *distillation du zinc* ainsi obtenu.
Un **procédé électrolytique** est conduit par la *dissolution des minerais* dans l'*acide sulfurique* et l'*électrolyse* de la solution de *sulfate de zinc*, avec l'obtention du *zinc à l'état pur*. Le phénomène est rendu *possible*, en dépit du *potentiel d'électrode* assez *réducteur* (-0,763 V) du **zinc**, car en raison de la *surtension* du *dihydrogène*, les *ions métalliques* se déchargent plus *rapidement* que les *protons* et les ions *hydroxyle*.

◆ Le **cadmium** se trouvant souvent *associé* avec le *zinc* (dans des *sulfures*), étant donnée la valeur de son *potentiel électrochimique* ($\varepsilon_A^0(Cd_{(aq)}^{2+}/Cd) = -0,403V$) peut être obtenu par son **déplacement** de dedans le *solutions* contenant $CdSO_4$ et $ZnSO_4$ avec du *zinc métallique*.
De plus, sa *température d'ébullition* assez *basse* (767 ^{0}C), rend son *purification* assez facile par *distillation répétée*.

◆ Le **mercure** est obtenu par le *chauffage du sulfure* en *air* et la *distillation* de la vapeur de mercure:
$HgS \rightarrow HgO \rightarrow Hg$

➢ Les **applications pratiques** de ces *métaux* et de leurs *dérivés* sont assez *nombreuses*.

◆ le **zinc**, en tant que *métal*, est utilisé largement dans l'obtention des *alliages* et dans les *procédés de galvanisation*.
L'*oxyde*, **ZnO** est utilisé comme *pigment blanc*.
Le zinc est l'un des *éléments* les plus *importants* formant les *sites actives* de plusieurs *enzymes*. Dans des *concentrations élevées* le

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

zinc est *toxique*, mais sa toxicité est *dépassée* par la présence, fréquemment inévitable, des composés contenant **Cd(II)** dans les composés du **Zn(II)** (le *cadmium* étant *beaucoup plus toxique* que le *zinc*).

◆ Le **cadmium** est utilisé dans des *alliages*, dans la *protection contre la corrosion* des autres métaux (plus actifs) et dans la fabrication des *batteries* **Ni-Cd**. Le caractère *fortement toxique* du **cadmium** crée beaucoup de problemes (la maladie *itai-itai*, fréquente en Japon, a été attribuée à l'empoisonnement chronique avec du *cadmium*).

◆ Le **mercure** est utilisé pour la fabrication des *ammalgames*, des *thermomètres*, comme *détonateur* et dans la *médicine*. Le mercure est également *extrêmement toxique*. Il a une *affinité marquée* pour le *soufre* et la propriété d'*inhiber* les *métal-enzymes*, spécialement celles contenant des groupes *thyole*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

X. METAUX DE TRANSITION PROFONDE

La *caractéristique commune* des **métaux de transition profonde** est la présence des *électrons distinctifs* dans une *sous-couche* **(n-2)f** (qui est, autrement dit, la *sous-couche concernée par le remplissage*). Compte tenu de la *valeur* du *nombre quantite principal* **n**, on a *deux séries* de métaux de transition profonde: les **lanthanoïdes** (**n = 6**, couche concernée par le remplissage **4f**) et les **actinoïdes** (**n = 7**, couche concernée par le remplissage **5f**).

Remarques:

◆ Etant donné que les sous-couches du *type* **f** sont formées par **sept orbitales**, pouvant donc être *occupées* avec *maximum* **14 électrons**, chaque *série* de métaux de transition profonde doit être formée de **quatorze éléments**.

◆ Les **noms** des *deux séries* de métaux de transition profonde sont donnés par *deux éléments* - le **lanthane** et l'**actinium** - dont les *structures électroniques* ($_{57}$**La** : *[Xe] 5d^{1}6s^2*; $_{89}$**Ac** : *[Rn] 6d^{1}7s^2*) *ne les rangent pas* dans la catégorie des métaux de transition profonde, mais plutôt dans le *groupe du scandium* (groupe de *métaux de transition du type* **d**, respectivement **3A**[(1)]). Pourtant, les *propriétés* de ces deux éléments présentent certains *traits communs* aux *deux catégories* des métaux.

On a vu[(1)] que le *scandium*, l'*yttrium*, le *lanthane* et l'*actinium* sont fréquemment *groupés*, avec les *quatorze lanthanoïdes* proprement dits sous le *nom commun* de **terres rares**. Cette association a été déterminée notamment par l'existence de *tous* ces métaux dans des *minerais communs* et par leur *préférence*, également *commune* et *presque exclusive*, de former des *composés ioniques* contenant des *ions* $\mathbf{M^{3+}}$ (ces deux aspects faisant leur *séparation* assez *difficile*).

◆ Les *deux séries* de métaux de transition profonde (formant ensemble le **bloc** de métaux *du type* **f**) sont *assez différentes* du point de vue *comportement chimique*, ce qui justifie leur traitement théorique différencié.

X.1. Les lanthanoïdes (série 4f)

Découverte des terres rares

Les minerais **gadolinite** et **cérite** ont été découverts vers le fin de 18-ème siècle; ces minerais, supposés premièrement comme contenant des *"terres neuves"* ou des *oxydes métalliques* ont été ensuite trouvés d'être des *mélanges* et ont été séparés dans les *oxydes métalliques* composants.

(1) Paragraphe IX.2.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Berzelius a caractérisé le minerai **cérite** comme formé d'un *nouvel élement* ("*nouvelle terre*"), le **céria**. Plus tard, ce minerai a été *séparé* dans des *oxydes*: de *lanthane*, de *cérium* et de *"didynium"* . Le nom de "*didynium*" (jumeau) était attribué à un *probable* élément *nouveau*, supposé le *jumeau* du *lanthane*. L'oxyde de "*didynium*" a été ensuite séparé dans les oxydes de *néodyme* (le jumeau nouveau).

Structure électronique

La structure électronique des lanthanoïdes *n'est pas connue avec certitude*(1). Etant donné que le *lanthane* (l'élément *précédant la série* **4f**) a la structure électronique *[Xe] $5d^1 6s^2$*, on peut *assumer* que la *structure électronique* des **quatorze lanthanoïdes** (de $_{58}$**Ce** à $_{71}$**Lu**) correspond au *remplissage successif* (à partir de la configuration du *lanthane*, Z = 57) des **sept** *orbitales* **4f**. Cette *supposition* d'une configuration électronique $\mathbf{4f^n 5d^1 6s^2}$ (*n = 1-14*) la *plus probable*(2) des lanthanoïdes est *en accord* avec leur *tendance marquée* (presque exclusive(3)) de former des *états ioniques* $\mathbf{M^{3+}}$, avec la configuration $\mathbf{4f^n}$ (*n = 1 - 14*) de la *couche périphérique*(4).

Une *hypothèse alternative* sur la structure électronique de l'*état fondamental* des lanthanoïdes suppose le *déplacement* de l'*électron célibataire* occupant la sous-couche **5d** dans la sous-couche **4f**, *sauf* pour les situations dans lesquelles ce déplacement detruirerait la *stabilité* de la sous-couche **4f** à *demi-occupée* ($\mathbf{4f^7}$).

Le *choix* de la variante correcte des deux hypothèses est *peu important*, étant donné que les *composés* **typiques** formés par les *lanthanoïdes* contiennent les métaux dans leurs *degré d'oxydation* **+III** ($4f^n$).

Degrés d'oxydation (typiques et non-usuels)

On a vu que le *degré d'oxydation* **typique** des lanthanoïdes est **+III**, dans des *composés* essentiellement **ioniques**, mais plusieurs lanthanoïdes présentent également les *degrés d'oxydation* **+II** ou /et **+IV** (de stabilités variables, resultés comme conséquence d'une *stabilité supplémentaire* issue, *généralement*, d'une configuration $\mathbf{4f^0}$, $\mathbf{4f^7}$ ou $\mathbf{4f^{14}}$.

La *structure électronique* (la plus probable) des lanthanoïdes, à leur *état fondamental* et dans les *degrés d'oxydation* qu'ils peuvent présenter dans leurs *composés* est donnée dans le tableau X.1.

(1) En raison de la faible séparation énergétique des sous-couches 4f, 5d, 6s.

(2) A l'exception des cas correspondant à une configuration stable de la sous-couche **4f**.

(3) Sauf pour des exceptions présentées ultérieurement.

(4) En raison de la grande stabilité de cette configuration, les orbitales **4f** recevant, dans les ions $\mathbf{M^{3+}}$, les caractéristiques des *orbitales de coeur* (paragraphe IV.1.2.5).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau X.1. Structure électronique des lanthanoïdes

Lanthanoïde		Structure électronique à l'état fondamental	Degrés d'oxydation et structures électroniques correspondantes
Cérium	($_{58}$**Ce**)	[Xe] $4f^2\ 6s^2$	Ce^{3+}: [Xe] $4f^1$ Ce^{4+}: [Xe] $4f^0$
Praséodyme	($_{59}$**Pr**)	[Xe] $4f^2\ 5d^1\ 6s^2$	Pr^{3+}: [Xe] $4f^2$ Pr^{4+}: [Xe] $4f^1$
Néodyme	($_{60}$**Nd**)	[Xe] $4f^3\ 5d^1\ 6s^2$	Nd^{3+}: [Xe] $4f^3$
Prométhium	($_{61}$**Pm**)	[Xe] $4f^4\ 5d^1\ 6s^2$	Pm^{3+}: [Xe] $4f^4$
Samarium	($_{62}$**Sm**)	[Xe] $4f^5\ 5d^1\ 6s^2$	Sm^{3+}: [Xe] $4f^5$
Europium	($_{63}$**Eu**)	[Xe] $4f^7\ 6s^2$	Eu^{2+}: [Xe] $4f^7$ Eu^{3+}: [Xe] $4f^6$
Gadolinium	($_{64}$**Gd**)	[Xe] $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$	Gd^{3+}: [Xe] $4f^7$
Terbium	($_{65}$**Tb**)	[Xe] $4f^9\ 6s^2$	Tb^{3+}: [Xe] $4f^8$ Tb^{4+}: [Xe] $4f^7$
Dysprosium	($_{66}$**Dy**)	[Xe] $4f^9\ 5d^1\ 6s^2$	Dy^{3+}: [Xe] $4f^9$
Holmium	($_{67}$**Ho**)	[Xe] $4f^{10}\ 5d^1\ 6s^2$	Ho^{3+}: [Xe] $4f^{10}$
Erbium	($_{68}$**Er**)	[Xe] $4f^{11}\ 5d^1\ 6s^2$	Er^{3+}: [Xe] $4f^{11}$
Thulium	($_{69}$**Tm**)	[Xe] $4f^{12}\ 5d^1\ 6s^2$	Th^{3+}: [Xe] $4f^{12}$
Ytterbium	($_{70}$**Yb**)	[Xe] $4f^{14}\ 6s^2$	Yb^{3+}: [Xe] $4f^{13}$ Yb^{2+}: [Xe] $4f^{14}$
Lutécium	($_{71}$**Lu**)	[Xe] $4f^{14}\ 5d^1\ 6s^2$	Lu^{3+}: [Xe] $4f^{14}$

Remarques:

➢ A côté des *degrés d'oxydation* **différents à +III** (présentés dans le tableau X.1) rendus *possibles* comme conséquence d'une *occupation* **nulle, à demie** ou **complète** des orbitales **4f** (Ce^{4+}, $4f^0$; Eu^{2+}, $4f^7$; Tb^{4+}, $4f^7$; Yb^{2+}, $4f^{14}$) on rencontre *également* les degrés d'oxydation **+II** et **+IV** dans des *composés à l'état solide* des autres lanthanoïdes dont la stabilité (plus ou moins marquée) est liée à une *énergie réticulaire* favorable.

- Ainsi **Pr (IV)**, $4f^1$, est rencontré dans l'oxyde mixte $\mathbf{Pr_6O_{11}}$ qui peut être obtenu par le *chauffage* de l'oxyde typique, $\mathbf{Pr_2O_3}$, en présence de $\mathbf{O_2}$, à *pression élevée*. $\mathbf{PrF_4}$ a été également préparé.
- **Sm (II)** peut être obtenu sous forme de **sels**.
- On peut obtenir également l'iodure $\mathbf{TmI_2}$, contenant les ions $\mathbf{Tm^{2+}}$.
- Le nombre d'oxydation du **gadolinium** dans **GdS** n'est *pas* entièrement *claire*, étant donné que les *propriétés magnétiques* correspondent plutôt aux celles d'un cation $\mathbf{Gd^{3+}}$ avec des **électrons supplémentaires** dans une *bande de conduction*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

◆ Les *composés* des lanthanoïdes **+II** ou **+IV** sont *généralement instables* en **solution aqueuse** (par exemple, l'ion rouge-sang Sm^{2+} réduit l'eau, l'ion Tm^{2+} est très instable en eau).

Une *exception* plutôt isolée est représentée par certains *sels* de Ce^{4+} tel le *sulfate cérique*, $Ce(SO_4)_2$, utilisé comme *agent oxydant* dans l'*analyse volumétrique*.

Abondance et propriétés

Les *valeurs* de certains de ces propriétés des **lanthanoïdes** (*éléments* et *corps purs*) sont présentées dans le tableau X.2.

Tableau X.2.

Métal	Abondance (%)	m_v (g/cm^3)	T_f (^0C)	$r_{a(m)}$ (pm)	$r_{M^{3+}}$ (NC = 6) (pm)	$\varepsilon^0(V)$ M^{3+}/M	$\varepsilon^0(V)$ M^{3+}/M^{2+}	$\varepsilon^0(V)$ M^{4+}/M^{3+}
$_{57}$**La**	$1,8 \cdot 10^{-3}$	6,174	920	187,7	117,2	-2,36		
$_{58}$**Ce**	$4,0 \cdot 10^{-3}$	6,660	795	182,0	115,0	-2,34		+1,76
$_{59}$**Pr**	$5,5 \cdot 10^{-4}$	6,782	935	182,8	113,0	-2,35		+3,90
$_{60}$**Nd**	$2,4 \cdot 10^{-3}$	7,004	1,024	182,1	112,3	-2,32		
$_{61}$**Pm**	-	-	1,035	-	111,0	-2,29		
$_{62}$**Sm**	$6,5 \cdot 10^{-4}$	7,536	1,072	180,2	109,8	-2,30	-1,57	
$_{63}$**Eu**	$1,0 \cdot 10^{-4}$	5,259	826	204,2	108,7	-1,99	-0,35	
$_{64}$**Gd**	$6,5 \cdot 10^{-4}$	7,895	1,312	180,2	107,8	-2,29		
$_{65}$**Tb**	$9,0 \cdot 10^{-5}$	8,272	1,356	178,2	106,3	-2,30		
$_{66}$**Dy**	$4,5 \cdot 10^{-4}$	8,536	1,407	177,3	105,2	-2,29		
$_{67}$**Ho**	$1,1 \cdot 10^{-4}$	8,803	1,461	176,6	104,1	-2,33		
$_{68}$**Er**	$2,5 \cdot 10^{-4}$	9,051	1,497	175,7	103,0	-2,31		
$_{69}$**Tm**	$2,0 \cdot 10^{-5}$	9,332	1,545	174,6	102,0	-2,31		
$_{70}$**Yb**	$2,7 \cdot 10^{-4}$	6,977	824	194,0	100,8	-2,22	-1,04	
$_{71}$**Lu**	$7,5 \cdot 10^{-5}$	9,843	1,652	173,4	100,1	-2,30		

Remarques:

➢ Le tableau X.2. contient également des informations sur le **lanthane**, bien que sa configuration électronique *n'est pas* celle d'un métal du type **4f**, ses *propriétés* justifient cette attribution.

➢ L'**abondance** de ces éléments dans l'écorce terrestre justifie leur dénommination de "**terres rares**".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

➢ Bien que la *diminution* des **rayons atomiques** *d'un élément à l'autre*, (suivant dans la série) est assez *faible*, la *diminution cumulative* pour la série entière est *importante* (**contraction des lanthanoïdes**).

Les *rayons atomiques* ($\mathbf{r_a}$, respectivement métalliques, $\mathbf{r_m}$) **diminuent**(1) assez *régulièrement* dans la série, à l'*exception* d'une *augmentation significative* à **Eu** et **Yb**, issue, probablement, de leur configuration électronique particulière: étant donné que ces deux éléments ont *seulement* deux électrons dans une sous-couche ($\mathbf{6s^2}$) énergétiquement *supérieure* à la sous-couche **4f à demi** (**Eu**, $4f^7 6s^2$), respectivement **complètement occupée** (**Yb**, $4f^{14} 6s^2$) ils ont, en apparence, *seulement* ces **deux électrons** $\mathbf{6s^2}$ *disponibles* pour la formation des **liaisons métalliques** (par opposition aux autres lanthanoïdes qui peuvent utiliser **trois** électrons *périphériques* dans ces liaisons; d'içi des *liaisons métalliques plus faibles* et, par suite, des *rayons atomiques* (métalliques, $\mathbf{r_m}$) *plus longues* que celles normalement attendues compte tenu de la position de ces lanthanoïdes (**Eu** et **Yb**) dans la série et de la tendance généralement suivie.

◆ Ces *irrégularités* dans la variation (*diminution*) des *tailles disparaissent* dans le cas des *ions* $\mathbf{M^{3+}}$ où les *électrons extérieurs* ont été *enlevés*, ainsi que la *contraction* est **régulière** et correspond à une *diminution* des *rayons ioniques* ($r_{M^{3+}}$) d'environ 15,5%.

◆ La variation des *masses volumiques* ($\mathbf{m_v}$) respecte, dans les grandes lignes, la variation des *rayons métalliques*.

◆ Les uns des lanthanoïdes peuvent présenter plusieurs isotopes. (tableau X.3).

Tableau X.3. Nombre d'isotopes naturels des lanthanoïdes.

$_{58}$Ce	$_{59}$Pr	$_{60}$Nd	$_{61}$Pm	$_{62}$Sm	$_{63}$Eu	$_{64}$Gd	$_{65}$Tb	$_{66}$Dy	$_{67}$Ho	$_{68}$Er	$_{69}$Tm	$_{70}$Yb	$_{71}$Lu
4	1	7	0	7	2	7	1	7	1	6	1	7	2

◆ On observe que les éléments ayant un *nombre atomique* **pair** sont *plus abondants* (tableau X.2) et plus *riches en isotopes* (étant également plus *stables*).

◆ Les éléments ayant un *nombre atomique* **impair** ne forment *jamais plus* de **deux** *isotopes*.

◆ L'élément avec le *nombre atomique* $Z = 61$, **le prométhium**, *ne se trouve pas à l'état naturel* mais il peut être *obtenu* **artificiellement**.

(1) Due au faible éffet d'écran des orbitales **4f**.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Son *absence* peut être *justifiée* à l'aide de la *règle de Mattauch*[1] (les éléments avec les nombres atomiques 60 (**Nd**) et 62 (**Sm**) ayant, chacun, **sept** *isotopes*: un *isotope hypothétique stable* du **prométium** devrait avoir une *masse atomique en dehors* de l'intervalle [142 - 150], ainsi que l'*élément de synthèse*, $^{151}_{61}Pm$ est **radioactif**.

◆ Les *lanthanoïdes* sont des **agents réducteurs très forts**, en raison des *énergies réticulaires* très *élevées* de leurs *composés* et des *enthalpies d'hydratation* de leurs *ions* également très *élevées*.

Composés simples des lanthanoïdes

◆ La nature et les propriétés chimiques des composés simples des lanthanoïdes sont essentiellement celles des **composés ioniques trivalents**.

◆ *Tous* les lanthanoïdes forment des *hydroxydes* $\mathbf{M(OH)_3}$ qui sont **ioniques** et **basiques**(plus exactement, ils sont *moins basiques* que $Ca(OH)_2$ mais *plus basiques* que l'hydroxyde amphotérique $Al(OH)_3$.

Etant donné que la *taille* des ions $\mathbf{M^{3+}}$ *diminue* **de** $\mathbf{Ce^{3+}}$ **à** $\mathbf{Lu^{3+}}$, $\mathbf{Ce(OH)_3}$ est le *plus basique*, la *basicité* de $\mathbf{Lu(OH)_3}$ (le *moins basique* des hydroxydes des *lanthanoïdes (III)*) rangeant *entre* celle de $Sc(OH)_3$ et celle de $Y(OH)_3$.

◆ Similairement, les *oxydes* $\mathbf{M_2O_3}$ correspondants sont **ioniques** et **basiques**, le caractère *basique s'affaiblissant* avec la *diminution* de la *taille* des ions $\mathbf{M^{3+}}$.

Les **enthalpies de formation** de ces *oxydes* sont très *élevées*.

◆ Par conséquence de la *stabilité thermique* remarquable des *oxydes* $\mathbf{M_2O_3}$, certains **sels** des *lanthanoïdes (III)*, tels que les *nitrates* et les *carbonates* se **décomposent** facilement au *chauffage* avec formation de l'*oxyde* $\mathbf{M_2O_3}$ correspondant (la décomposition étant *moins endothermique* que celle des *sels* analogues du *calcium*[2]).

◆ Les lanthanoïdes forment également des **halogénures**.

Les *fluorures* $\mathbf{MF_3}$ sont *généralement* **anhydres**.

Les *chlorures* $\mathbf{MCl_3}$ sont **hygroscopiques** et plus *volatils* que les fluorures.

(1) Paragraphe IX.6.

(2) Probablement en raison de la différence de basicité.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Les **sels** des lanthanoïdes sont *usuellement* **hydratés**. La **solubilité** de *nombreux* de ces **sels** est *similaire*, en quelque mesure, à la celle des sels correspondants formés par les métaux du groupe **2A**.

  Ainsi:

  - Comme dans le groupe *2A*, les **chlorures** et les **nitrates** sont **solubles** dans l'eau, pendant que les **fluorures**, les **carbonates** et les **oxalates** *ne le sont pas*.
  - Par opposition au groupe *2A*, les **sulfates** des lanthanoïdes sont **solubles** dans l'eau.

- Certains lanthanoïdes forment des **sels doubles** avec les sels correspondants des *alcalins* ou d'*ammonium*, par exemple $Na_2SO_4L_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (où **L** est un lanthanoïde); étant donné que ces sels doubles *cristallisent facilement*, ils sont utilisés dans la *séparation des lanthanoïdes*.

Structures cristallines et composés complexes des lanthanoïdes

- Parmi les *diverses* **structures cristallines** caractérisant les *composés des lanthanoïdes*, plusieurs sont assez *différentes* de celles usuellement rencontrées dans le cas des *composés ioniques*(1). En effet, ces structures sont plus compliquées et ne peuvent pas être facilement représentées par des figures planes.

- Une *caractéristique frapante* des **ions** des lanthanoïdes, dans les *réseaux cristallins* de leurs *derivés simples* autant que dans leurs *combinaisons complexes* est l'ordre anormalement **élevé** des **nombres de coordination** 6, 7, 8, 9 et 12.

  - Le *nombre de coordination* **6** est rencontré dans les *réseaux* cristallins des certains **composés simples** formés par les **ions divalents**, dans les *réseaux* des *chlorures* $\mathbf{MCl_3}$ formés des lanthanoïdes ($\mathbf{M^{3+}}$) de **petite taille**, situés vers le fin de la série **4f** (**Dy - Lu**) et dans un petit nombre de **complexes** formés avec des **ligands anioniques**.
  - Les *nombres de coordination* **10** et **12** sont caractéristique notamment aux **complexes** où l'ion **nitrate** fonctionne comme *ligand bidentate* (par exemple $\mathbf{[Ce(NO_3)_5]^{2-}}$, NC=10, ou $\mathbf{[Ce(NO_3)_6]^{3-}}$, NC = 12).
  - Les *nombres de coordination les plus fréquents* des lanthanoïdes sont **7** et, *notamment* **8** et **9**.

(1) Paragraphe VI.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- ○ **NC = 8** est représenté par $\mathbf{La(acac)_3(H_2O)_2}$[1] (*antiprisme carrée déformée*), $\mathbf{Ce^{IV}(acac)_4}$ (*antiprisme carrée*), $\mathbf{CeO_2}$ (*cube*, type structural CaF_2); certains *triiodures* et $\mathbf{PuBr_3}$ (structure en *couches*, contenant des *prismes trigonales bicappées*).
- ○ **NC = 9** est présent dans $\mathbf{[Nd(H_2O)_9]^{3+}}$ (*prisme trigonale tricappée*), dans les structures complexes de $\mathbf{La(OH)_3}$, $\mathbf{LaF_3}$ et des **trichlorures** des *ions* lanthanoïdiques *volumineux* (**La-Gd**).

◆ En ce qui concerne les **complexes** formés par les lanthanoïdes, leurs *caractéristiques* sont largement sous l'influence de la *nature* (essentiellement **ionique**, donc **non-directionée**) des *liaisons* formées par les ions $\mathbf{M^{3+}}$ avec les *groupements attachés*. Ceci justifie les **nombres de coordination élevés** (favorisés par les tailles ioniques assez volumineuses autant que par le caractère *non-directioné* des *liaisons métal-ligands*) et, également, le fait qu'un **nombre de coordination donné** *n'est pas nécessairement lié* à une **certaine géométrie** d'environnement.

Les *liaisons métal-ligand* étant *essentiellement ioniques,* le *métal* n'impose *pas* des exigences stéréochimiques notables, ainsi que la **géométrie** est determinée *notamment* par l'*abilité* des **ligands** de *s'empiler* autour des cations, assurant les **interactions électrostatiques** conduisant à la **stabilité maximale** du complexe (les *attractions cation-anion* les plus *fortes* et *répulsions cation-cation* et *anion-anion* les plus *faibles*).

Ainsi, par opposition aux complexes des métaux de transition, où le nombre de coordination égal à six est presque exclusivement associé à une géométrie octaédrique, dans le cas des lanthanoïdes le même nombre de coordination correspond également à des prismes trigonales.

◆ Une observation importante est que les *ions des lanthanoïdes* manifestent une *préférence marquée* pour les **ligands** ayant des **atomes donneurs d'oxygène**.

Couleur des composés des lanthanoïdes

◆ De *nombreux* **ions trivalents** des lanthanoïdes sont **colorés**, dans des composés à l'**état solide** autant qu'en **solution**.

Comme on voit dans le tableau X.4., la **couleur** semble *dépendante* du *nombre des électrons* **f célibataires**, les éléments avec *x* **f** électrons ayant souvent *la même couleur* que les éléments avec (*14-x*)**f** électrons.

(1) **La** représente, génériquement, l'ion lanthanoïde M^{3+} et *acac* est l'*acétyleacétone*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tableau X.4. Couleur des ions des lanthanoïdes.

Ion	Nombre d'électrons f	Couleur	Ion	Nombre d'électrons f	Couleur
La^{3+}	0	Non coloré	Lu^{3+}	14	Non coloré
Ce^{3+}	1	Non coloré	Yb^{3+}	13	Non coloré
Pr^{3+}	2	Vert	Tm^{3+}	12	Vert très pâle
Nd^{3+}	3	Mauve	Er^{3+}	11	Rose
Pm^{3+}	4	Inconnu (possible rouge)	Ho^{3+}	10	Jaune pâle; brun
Sm^{3+}	5	Vert pâle; jaune	Dy^{3+}	9	Non coloré
Eu^{3+}	6	Non coloré	Tb^{3+}	8	Non coloré
Gd^{3+}	7	Non coloré	Gd^{3+}	7	Non coloré
	x **f**			$(14-x)$ **f**	

Remarques:

- La *théorie* ci-dessus (concernant la *correspondence* des *couleurs* des ions M^{3+} ayant **xf** et **(14-x)f** *électrons*) est compliquée par le fait que dans des *degrés d'oxydation différents* à **+III**, les **ions** des lanthanoïdes *n'ont pas* la *couleur correspondante* au ion M^{3+} **isoélectronique**.

  Par exemple:
  - Ce^{4+} ($4f^0$): rouge-orange; La^{3+} ($4f^0$): non coloré;
  - Sm^{2+} ($4f^6$): rouge-brun; Eu^{3+} ($4f^6$): non coloré;
  - Eu^{2+} ($4f^7$): jaune-paille; Gd^{3+} ($4f^7$): non coloré;
  - Yb^{2+} ($4f^{14}$): vert; Lu^{3+} ($4f^{14}$): non coloré.

- En fait, **la couleur** est une *conséquence* de l'**absorbtion de la lumière** (*radiation électromagnétique*) et peut être *associée* aux **spectres électroniques** des composés (spectres d'*absorbtion*).
  - Ces *spectres* présentent des **bandes d'absorbtion**, dues aux **transitions** des *électrons* à l'*intérieur* de la sous-couche **4f** (**transitions f - f**).
  - Les *bandes* issues des *transitions* **f - f** ont une forme **aigue**; cette forme est justifiée par le *caractère normallement interdit* (interdiction **Laporte**) des *transitions* **f - f** (les électrons **4f**, impliqués dans ces *transitions*, ont, dans les ions M^{3+} des lanthanoïdes des caractéristiques marquées d'**électrons de coeur** (paragraphe IV.1.); par *opposition*, les électrons **(n - 1)d** des ions

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

des *métaux de transition*, préservant leur *caractère* d'**électrons de valence**, rendent certaines des *transitions* **d - d permises**(1), conduisant ainsi aux *bandes* plus **diffuses** spécifiques aux spectres des composés correspondants.

- Les *mêmes raisons* sont *responsables* pour l'**influence faible** de l'**environnement** des ions des lanthanoïdes (*agents complexants*, par exemple) sur l'**allure** des spectres électroniques.
- Les *spectres électroniques* sont pourtant *utilisés* dans l'*analyse qualitative* et *quantitative* des lanthanoïdes; les *composés* des certains *ions incolores*, tels que Ce^{3+} et Yb^{3+}, présentent une *absorbtion remarquable* dans le domaine **ultra-violet**.

Obtention et séparation des lanthanoïdes

- .Les *lanthanoïdes* se trouvent *toujours* **ensemble** en nature et, de plus, *à côté* des *métaux* du *groupe de scandium* (formant, *ensemble*, la catégorie des "**terres rares**").

  Remarques:

  - Ces "**terres rares**" se trouvent généralement sous forme de **composés ioniques trivalents**, avec des *propriétés chimiques* très *ressemblantes*, les *rayons* des ions M^{3+} étant très *voisins*(2).
  - Compte tenu des faits présentés ci-dessus, auxquels s'ajoute le *grand nombre* d'**isotopes** formés par certains lanthanoïdes, l'**obtention** de ces métaux comporte également le problème, assez difficile, de leur **séparation**.

- Parmi les **méthodes d'obtention**, celles **réductives** sont notamment importantes.
  - Certains lanthanoïdes sont obtenus par la *réduction* **aluminothermique** des oxides M_2O_3.

    Ainsi, un *mélange* contenant notamment **Ce** et **La**, à côté de faibles quantités d'autres **terres rares** et de **fer** est produit, par aluminothermie, pour des *buts pratiques* (ce mélange est *pyrophorique* à l'état *finement divisé* et l'*augmentation* de son contenu en *fer* le rend très *dur*).
  - La *réduction* d'autres **oxydes** peut être conduite en utilisant le **lanthane** comme **agent réducteur**, à température élevée, sous *vide*.

---

(1) Comme conséquence du caractère plus covalent de la liaison métal-ligand et de la combinaison des orbitales **(n - 1)d** et **np**.

(2) Aux informations présentées dans le tableau X.2., ajoutons: r (Sc^{3+}) : 88,5 pm; r (Y^{3+}) : 104 pm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

On peut obtenir ainsi **Sm**, **Eu** et **Yb**, par exemple:

$$Eu_2O_3 + 2La \rightarrow 2Eu_{(g)} + La_2O_3 ,$$

ces métaux étant *moins réducteurs* et sensiblement *plus volatils* que le lanthane.

- D'autres méthodes d'**obtention** par **réduction** sont conduites à partir de certains **halogénures** des lanthanoïdes.
  - Ainsi, **Sm, Eu** et **Yb** peuvent être obtenus par la *réduction thermique* (à 800 - 1000°C) de leurs **difluorures** avec du **calcium**, par exemple:

$$SmF_2 + Ca \rightarrow Sm + CaF_2$$

  - Les *chlorures anhydres* $\mathbf{MCl_3}$ de **La - Gd** peuvent être *réduits* aux métaux utilisant comme *agents réducteurs* le **calcium,** le **magnésium** ou le **lithium**.
  - Etant donné que les **trichlorures** (des lanthanoïdes) sont souvent *hygroscopiques* et que ceux des *lanthanoïdes lourds* sont assez *volatils*, l'obtention de ces derniers se fait, de préférence, par la réduction des **trifluorures** (*anhydres* et *moins volatils*).

- Les méthodes de **séparation** des lanthanoïdes ainsi obtenus (sous forme de *mélanges*) utilisent les faibles **différences** concernant les **propriétés basiques** et la **solubilité** de certains *composés* et la posibilité de *certains* d'eux de **modifier leur état d'oxydation**.
  - La méthode de séparation *classique* consiste dans la **cristallisation fractionnée** des **sels** dissolus en *solution aqueuse*.

    Par exemple, en ajoutant d'anion *hydroxyle* à une solution contenant des *nitrates* des lanthanoïdes, $\mathbf{Lu(OH)_3}$ précipitera le *premier* et $\mathbf{La(OH)_3}$, le *dernier* (en raison de la *différence de solubilité*, le composé le *moins soluble* precipitant *plus rapidement* et *plus complètement*).

    Cette méthode est pourtant *lente* et *laborieuse* (nécessitant de *nombreuses* séquences *dissolution - cristallisation*) et elle *ne conduit pas* à l'obtention de produits de *haute pureté*.

  - Une autre méthode de séparation, la **décomposition thermique**[1] peut être utilisée, par exemple, à partir des *nitrates*.

(1) Méthode également lente, laborieuse et conduisant à des produits impurs.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Ainsi, au *chauffage* d'un *mélange solide* de *nitrates* des différents lanthanoïdes, la variation de la *température* enregistrera un *palier* au moment de la *décomposition* (avec formation de l'**oxyde** correspondant) du *nitrate le moins basique*. Les *oxydes* ainsi formés, *insolubles*, sont transformés de nouveau en *nitrates* et le procéssus est plusieurement *répété*.

- La propriété de *certains lanthanoïdes* de former **plusieurs degrés d'oxydation** peut représenter une base de leur *séparation*.
  - Ainsi, le **cérium** peut être séparé d'un mélange contenant également d'autres lanthanoïdes par l'**oxydation** de la solution avec du *permanganate* ou *bromate*, en *milieu alcalin*. Ce^{4+}, étant *plus chargé* que Ce^{3+}, il est *moins volumineux* et *moins basique* et va *précipiter* en $Ce(OH)_4$, CeO_2 ou un **sel basique,** les autres ions trivalents *restant* dans la *solution*.

    Par cette méthode on peut obtenir un **cérium** de *pureté* **99%** en partant d'un *mélange* contenant *40% Ce*.
  - Le **praséodyme** et le **terbium** peuvent également présenter le *degré d'oxydation* **+IV**, mais les *ions* M^{4+} sont *instables en solution*, ce qui rend leur séparation par cette méthode *inefficace*.
  - L'**europium** peut être obtenu dans son *degré d'oxydation* **+II** soit par **réduction** par voie *humide* (utilisant une *cathode de mercure*) soit par la **précipitation** de $EuSO_4$, ressemblant aux sulfates des alcalino-terreux.

- Etant donné que les *terres rares* se trouvent parmi les *produits de fision nucléaire* d'**uranium**, les lanthanoïdes peuvent être séparés à partir de ces produits par **échange ionique** ou par un *procédé combiné* d'**échange ionique et extraction en solvants**. Ce dernier procedé est notamment utilisé pour l'obtention de *petites quantités* de lanthanoïdes à l'*état pur*.

- Un **agent complexant** qui manifeste une **préférence** remarquable pour les *lanthanoïdes* est **EDTA** (voir paragraphe VII.2.). L'*interaction* entre EDTA et les lanthanoïdes est **essentiellement ionique** et, par suite, elle *dépend* du *rapport* **charge/rayon** des ions M^{3+} des lanthanoïdes (l'*attraction* ionique avec EDTA étant *plus forte* pour les *ions* de *petite taille*) ce qui rend possible la *séparation*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

En conclusion, le comportement chimique des **lanthanoïdes** est *nettement différent* de celui des *métaux de transition* (*du type* **d**), plusieurs de leurs caractéristiques les *rapprochant* plutôt des *métaux alcalino-terreux*.

X.2. Les actinoïdes (série 5f)

Découverte et nature des actinoïdes. Structures électroniques.

- Les éléments ayant le *nombre atomique* rangeant dans l'intervalle [89 - 92], respectivement $_{89}$**Ac**, $_{90}$**Th**, $_{91}$**Pa**, $_{92}$**U**[(1)], connus depuis longtemps, ont été considérés, avant la découverte des *éléments* **transuraniens** (ayant les *nombres atomiques supérieurs* à **92**[(1)]), comme appartenant aux groupes de *métaux de transition* **3A** ($_{89}Ac$), **4A** ($_{90}Th$), **5A** ($_{91}Pa$) et respectivement **6A** ($_{92}U$). Mais, avec la découverte de *chaque* nouvel *élément transuranien*, l'appartenance de ces éléments à une série de *métaux de transition* devenait de plus en plus *improbable*, suggérant qu'ils forment, en fait, une *série* différente, avec une identité bien définie, ayant les caractéristiques d'une **série de transition profonde** (intérieure)[(2)], dans laquelle les *orbitales concernées par le remplissage* forment une *sous-couche intérieure*, **5f**.
  Les éléments considérés comme appartenant à cette série sont présentés dans le tableau X.5.

Tableau X.5. La série des actinoïdes (5f).

Z	Elément	Symbole	Z	Elément	Symbole
89	Actinium	**(Ac)**			
90	Thorium	**Th**	97	Berkélium	**Bk**
91	Proctactinium	**Pa**	98	Californium	**Cf**
92	Uranium	**U**	99	Einsteinium	**Es**
93	Neptunium	**Np**	100	Fermium	**Fm**
94	Plutonium	**Pu**	101	Mendéléevium	**Md**
95	Américium	**Am**	102	Nobélium	**No**
96	Curium	**Cm**	103	Lawrencium	**Lw**

(1) Voir le tableau X.5.

(2) Respectivement la *seconde* série de transition profonde, la *première* (**4f**) étant celle des *lanthanoïdes*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarque:
La *variation marquée* des *degrés d'oxydation* (tableau X.7.) dans cette *seconde série de transition profonde* rend la décision sur le *premier* élément de la série assez *incertaine*. Par des raisons de *stabilité* de *certains degrés d'oxydation*, on a été proposé, comme *premier* élément de la série, le **thorium**. L'appartenance de l'*actinium* ([Rn] $6s^17s^2$) à cette série est *discutable* (ses *propriétés* étant très similaires aux celles des *métaux de transition* du groupe du *scandium*).

◆ La **configuration électronique** des *actinoïdes* est **incertaine**, étant donnée la *séparation énergétique faible* des orbitales **5f, 6d** et **7s** (issue de l'affaiblissement de l'effet de la charge nucléaire sur les électrons extérieurs avec l'augmentation du nombre quantique principal[(1)]).

Par suite, l'**ordre relatif** des orbitales extérieures **5f, 6d, 7s** *dépend* de la **nature de l'élément** et de son **état d'oxydation**, la **distribution** des *électrons* de valence entre ces orbitales à l'*état fondamental* des éléments étant également *incertaine*.

Deux alternatives sur la **configuration électronique probable** des actinoïdes ayant le *nombre atomique jusqu'à* **98** (les *derniers* éléments de la série étant *radioactifs*) ont été proposées par **Seaborg** et **Dawson**.

Tableau X.6. Configurations électroniques

Elément	Configuration Seaborg	Configuration Dawson
$_{90}$Th	[Rn] $5f^16d^17s^2$	[Rn] $6d^27s^2$
$_{91}$Pa	[Rn] $5f^26d^17s^2$	[Rn] $6d^37s^2$
$_{92}$U	[Rn] $5f^36d^17s^2$	[Rn] $6d^47s^2$
$_{93}$Np	[Rn] $5f^46d^17s^2$	[Rn] $5f^46d^17s^2$
$_{94}$Pu	[Rn] $5f^56d^17s^2$	[Rn] $5f^56d^17s^2$
$_{95}$Am	[Rn] $5f^76d^07s^2$	[Rn] $5f^76d^17s^2$
$_{96}$Cm	[Rn] $5f^76d^17s^2$	[Rn] $5f^76d^17s^2$
$_{97}$Bk	[Rn] $5f^86d^17s^2$	[Rn] $5f^86d^17s^2$
$_{98}$Cf	[Rn] $5f^96d^17s^2$	[Rn] $5f^96d^17s^2$

(1) En effet, dans les spectres atomiques (dans celui de l'hydrogène, par exemple), au fur et à mesure que les orbitales s'éloignent du noyau les lignes du spectre deviennent de plus en plus prôches, émergeant vers un aspect continuel.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Remarques:

- Les deux *configurations alternatives* ont été proposées à partir des *degrés d'oxydation* présentés par les éléments concernés dans leurs composés (tableau X.7.).

- La *configuration électronique* proposée par *Dawson* suggère que la **seconde série de transition profonde** *commence*, en fait, avec le **neptunium** ($_{93}$**Np**); étant formée d'éléments **transuraniens** (situés après l'uranium) cette série pourrait être dénommée la **série des uranides**. Selon cette alternative les éléments ayant le *nombre atomique* compris dans l'intervalle **89(Ac) - 92(U)** sont considerés des *éléments de transition* (du type **d**). Observons toutefois l'*absence* des preuves *indoubitables* sur la configuration électronique du **neptunium**, l'élément considéré comme **frontière** entre ces deux *catégories hypothétiques* formées par les éléments avec le *nombre atomique supérieur* à **89**.

- La *configuration alternative* proposée par *Seaborg* suppose que la **seconde série de transition profonde** est formée par **tous** les éléments ayant le *nombre atomique* compris entre **90** et **103**, situés donc *après l'actinium*, ce qui justifie le *nom* d'**actinoïdes** donné aux éléments composant cette série (dont le *premier élément* est, selon cette alternative, le **thorium**).

- De toute façon, les *deux hypothéses* admettent l'*existence* d'une **seconde série de transition profonde** (fait d'ailleurs évident) et compte tenu de *tous* les facteurs mis en jeu, l'alternative considérant comme *premier élément* de cette série le **thorium** semble la plus *convenable*.

Degrés d'oxydation des actinoïdes. Composés chimiques.

◆ En raison de la *dépendance* de l'effet de la *charge nucléaire* sur les *orbitales périphériques* de la *distance* de ces orbitales *du noyau* et de leur degré d'*occupation électronique* (conduisant à un *passage progressif* du *caractère* "**de valence**" au *caractère* "**de coeur**" des orbitales **5f**[1]) les **degrés d'oxydation** des éléments de la série d'**actinoïdes** présentent, pour la *série entière*, une **hétérogenité** particulièrement marquée dans laquelle on peut pourtant identifier quelques **catégories** d'éléments dont le *comportement* est **plus homogène** de ce point de vue.

(1) Paragraphe IV.1. (contenant une justification plus complète des degrés d'oxydation présentés par les actinoïdes).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les *degrés d'oxydation* présentés par les *actinoïdes*, autant que des précisions sur leur *stabilité*[1] sont donnés dans le tableau X.7 et dans l'annexe IV.

Tableau X.7.

(Ac)	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
				(II)		(II)			(II)	(II)	(II)	(II)	(II)	
III	(III)	(III)	(III)	III	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**	**III**
	IV	IV	**IV**	**IV**	**IV**	IV	IV	IV	(IV)					
		V	V	V	V	V								
			VI	**VI**	**VI**	VI								
				(VII)										

- La *supposition* selon laquelle la **seconde série de transition profonde** commence avec le *thorium* ($_{90}$**Th**) est soutenue par le fait que la *plupart* des métaux le *suivant* forment des **dioxydes** *isomorphes* avec $\mathbf{ThO_2}$, les *analogies* de ces éléments avec le *thorium* étant encore *plus nombreuses*.
- Pourtant, *en avançant* dans la série, le *degré d'oxydation* **+III** *gagne en importance*; c'est l'*un* des degrés d'oxydation les *plus importants* de $_{94}$**Pu** et le degré d'oxydation le *plus stable* de l'*américium* ($_{95}$**Am**) et des *éléments le suivant*.
- Les **premiers actinoïdes** (jusqu'à l'**américium** y compris) présentent une **variété marquée** des *degrés d'oxydation*[2], *similaire* à la celle des *métaux de transition*.

  Cette caractéristique est notamment spécifique pour $_{92}$**U**, $_{93}$**Np**, $_{94}$**Pu**, $_{95}$**Am**. L'**uranium**, par exemple,peut former une gamme assez large d'*halogénures* ($\mathbf{UCl_3}$, $\mathbf{UBr_4}$, $\mathbf{UF_6^-}$, $\mathbf{UF_6}$), soutenant ainsi son appartenance hypothétique à (ou bien son analogie avec) le groupe de transition du chrome.
- L'**américium** est le *correspondant* de l'**europium** de la série des *lanthanoïdes* et, comme *probable* compte tenu de sa *position* dans la série **5f** (et conformement à la *configuration électronique* proposé par *Seaborg*, [Rn] $5f^7 6d^0 7s^2$) il peut exister dans le *degré d'oxydation* **+II** (qui est d'ailleurs *présent* également pour d'*autres* actinoïdes). La *stabilité* plus *faible* de $\mathbf{Am^{2+}}$ en comparaison avec celle de $\mathbf{Eu^{2+}}$ est justifiée par le *pouvoir pénétrant* différent des orbitales $\mathbf{ns^2}$ perdant les deux électrons.

(1) Ainsi, dans le cas d'américium les degré d'oxydation sont: (II), instable; IV, V, VI, stables; **III**, très stable.

(2) Justification dans le paragraphe IV.1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Généralement, étant donné que les *électrons* **5f** peuvent être *perdus* **plus facilement** que ceux **4f**, dans la série des **actinoïdes** les *degrés d'oxydation* **inférieurs** sont *moins* **importants** et ceux **supérieurs** sont **plus importants** que dans la série des **lanthanoïdes**.

  Ainsi, dans le cas même du **curium**, $_{96}$**Cm** (l'élément pour lequel le *changement de comportement*(1) devient *évident*), $\mathbf{CmO_2}$ et $\mathbf{CmF_4}$ existent à l'**état solide**, pendant que l'élément *correspondant* de la série des *lanthanoïdes*, le **gadolinium**, forme seulement des composés où le *degré d'oxydation le plus elevé* est **+III**; observons pourtant que l'**ion** $\mathbf{Cm^{4+}}$ *n'est pas stable* **en solution**.

- *A partir* de **californium**, $_{98}$**Cf**, les éléments le suivant sont *très similaires* aux **lanthanoïdes,** dans le sens qu'à côté d'un degré d'oxydation **+II** plutôt **instable**, ils présentent exclusivement le *degré d'oxydation* **+III**, dans des *composés* notamment *ioniques*.

- Compte tenu de la *position* des *actinoïdes* dans la série (et des *degrés d'oxydation* possibles en découlant) leurs **composés** présentent des différences considérables:

  - Pour les **premiers** éléments de la série, dont l'*analogie* avec les **métaux de transition** est remarquable) le *nombre* de **composés** est assez *important* et leur *nature* assez *diverse*, le degré de **covalence** des liaisons étant significatif, notamment pour les composés correspondant aux degrés d'oxydation *supérieurs*. Ces éléments peuvent former également des **composés de coordination**.

    - Ainsi, par exemple, dans le cas du *cation* **uranyle**, $\mathbf{UO_2^{2+}}$, la structure peut être considérée $\mathbf{[O{=}U{=}O]^{2+}}$, avec une contribution importante de *liaison covalente* du type π (impliquant des orbitales **6d** et **5f** d'*uranium (VI)*) étant donné que, par *voie expérimentale*, est établi que le *cation* est **linéaire** et les *distances* **U-O** sont *plus courtes* que la *somme des rayons* des *ions* (hypothétiques) $\mathbf{O^{2-}}$ et $\mathbf{U^{6+}}$.
    - Par *opposition* aux **complexes** formés par les *lanthanoïdes,* les **composés de coordination** formés par ces **actinoïdes** situés dans la première partie de la série sont caractérisés par une **interaction** significative **métal-ligand** (et non plus seulement électrostatique) se traduisant dans l'*allure* des **spectres électroniques** de ces complexes (*bandes d'absorbtion* d'environ *dix fois plus intenses* et considérablement *plus larges*).

(1) Entre celui correspondant aux *métaux de transition* et celui spécifique aux *lanthanoïdes*.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Les **actinoïdes** *suivant* le **californium**, $_{98}$**Cf**, forment seulement des **composés essentiellement ioniques**, vraiment stables étant seulement certains d'eux, correspondant au degré d'oxydation **+III**, avec l'*observation* que les **derniers** sont **radioactifs**, avec un temps de demi-vie *très court*. Par suite, ils peuvent être *préparés* dans des *quantités infimes* et l'obtention de leurs *dérivés* est assez *problématique* ainsi que l'*analogie* de ces *derniers actinoïdes* avec les *lanthanoïdes* représente plutôt une *hypothèse* difficilement à prouver.
  - Ainsi, l'**obtention** de ces **derniers actinoïdes** (par *bombardement des actinoïdes* situés dans la *première partie* de la série avec des éléments de *He à Ne*), par exemple:

$$^{238}_{92}U + ^{14}_{7}N \rightarrow ^{248}_{99}Es + 4\,^{1}_{0}n\ ,$$

    conduit à approximativement **50 atomes** d'actinoïde par expériment!
  - L'*obtention* des **composés chimiques** de ces éléments est *extrêmement difficile,* étant donné que même l'*eau* serait *décomposée* (en raison de la *radioactivité* élevée de l'actinoïde) avec formation de H_2 et O_2. Par suite, les *propriétés chimiques* de ces derniers actinoïdes sont *peu connues*.

*

* *

L'élément ayant le nombre atomique **103** (**lawrencium**) est le **dernier** membre de la **série des actinoïdes**. Des éléments ayant les nombres atomiques **104 (Unq), 105 (Unp)** et **106 (Unh),** dont la *découverte* a été également rapportée, doivent *appartenir* à une *autre série d'éléments* ou, éventuellement, *s'ajouter* aux groupes de *métaux de transition*. Les *prévisions* sur l'**extension** possible du *tableau périodique* doivent tenir compte du fait que *seulement certaines configurations électroniques* sont **stables** et de décider sur l'existence des "**îles de stabilité nucléaire**" (s'opposant à l'*observation* que la **stabilité nucléaire** *diminue généralement* avec l'*augmentation* de la *taille du noyau* atomique).

Notons, comme *prévision* déjà faite, que l'élément $^{298}_{114}$ sera *stable* et représentera le *premier membre* d'une *nouvelle série d'éléments.*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Règles de nomenclature en chimie minérale

Les règles d'écriture des formules et de dénomination des composés chimiques ont été codifiés par la commission de nomenclature de chimie inorganique de l'UICPA[1] et elles sont revues périodiquement.

1. Les éléments

Leurs symboles internationaux et leurs noms français ont été donnés en table 1.2. (p.279). Rappelons la position des indications symboliques concernant le nombre de masse A, le nombre atomique Z, le nombre de charge $Z\pm$ et l'atomicité p pour un élément X:

$$ {}^{A}_{Z}X^{z\pm}_{p} \ . $$

Rappelons également que les nombres d'oxydation sont indiqués par des chiffres romains (par exemple Fe(+II)).

2. Corps purs simples

Pour un solide atomique le symbole et le nom sont ceux de l'élément correspondant (en C: carbone, Na: sodium). Pour un composé moleculaire (corp pur), la formule doit être en accord avec la masse molaire et le nom doit donner le maximum de rensseignements structuraux (Ar: argon; O_2: dioxygène; O_3: trioxygène; P: *tétraédro*-tétraphosphore; S_8: *cyclo* - octasoufre; S_n: *caténa*-polysoufre).

Noter les affixes multiplicateurs : di, tri, tétra, sans trait d'union et les affixes structuraux: cyclo, tétraédro, ... avec trait d'union et en italique.

3. Formules et noms des composés

a) Composés binaires ioniques

Pour la formule l'ordre est cation-anion. C'est l'inverse pour le nom (en français): anion avec la terminaison -ure, -yde, -ate, -ite, puis cation avec le nom de l'élément (cation monoatomique).

Exemples:

K^+Cl^-: chlorure de potassium; $Mg^{2+}O^{2-}$: oxyde de magnésium. Les degrés d'oxydation peuvent être indiqués explicitement, $Cu^{I}Cl$, $Cu^{II}Cl$, chlorure de cuivre II ou dichlorure de cuivre, ou bien représentés par une terminaison avec éventuellement un préfixe:

$NaNO_3$: nitrate de sodium; HNO_3: acide nitrique

---

[1] L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (en anglais IUPAC).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$NaNO_2$: nitrite de sodium; HNO_2: acide nitreux
NaClO: hypoclorite de sodium; HClO: acide hypocloreux
$NaClO_2$:clorite de sodium; $HClO_2$: acide cloreux
$NaClO_3$:clorate de sodium; $HClO_3$: acide clorique
$NaClO_4$: perclorate de sodium; $HClO_4$: acide perclorique.

b) Extension aux composés binaires entre éléments non métalliques

Le constituant a plaçer en tête est celui qui figure le premier dans la liste suivante:
Rn, Xe, Kr, *Si, C*, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, *I, Br, Cl*, O, F.
(exemples: XeF_2, NH_3, H_2S, S_2Cl_2, Cl_2O, OF_2)

Les proportions des constituants sont indiquées à l'aide des préfixes grecs ou latins: NO_2: dioxide d'azote; N_2O: oxyde de diazote (ou hémioxyde d'azote); MnO_2: dioxide de manganèse; Al_2O_3:trioxyde de dialuminium (ou sesoxyde d'aluminium) etc.

c) Composés contenant plus de deux éléments

Pour les compossé en chaîne l'ordre d'écriture doit coïncider avec l'ordre d'enchaînement des atomes.

Ex. : NCS^- anion thiocyanate et non CNS^-

HOCN acide cyanique et HONC acide fulminique

Pour les composés contenant un atome central le symbole de ce dernier est placé en tête, les autres atomes sont placés par l'ordre alphabétique des symboles correspondants (ex. $PBrCl_2$). Dans le cas d'un acide, H(cation) est placé en tête.

d) Hydrures

Pour les halogènes *la règle* générale s'applie:
HBr: bromure d'hydrogène.

Pour H_2O, NH_3, N_2H_4 et PH_3 les noms usuels: eau, ammoniac, hydrazine, phosphine sont conservés.

Dans les autres cas, la terminaison est -ane (*par exemple* Si_3H_8: trisilane; H_2S_n : polysulfane; B_2H_6 : diborane; B_5H_{11} : pentaborane 11).

e) Noms de quelques ions et radicaux polyatomiques

Cations: NO^+ nitrosyle; NO_2^+ nitryle; NH_4^+ ammonium; H_3O^+ oxonium.

Anions: NH_2^- amidure; NH^{2-} imidure; N^{3-} nitrure; N_3^- azoture; I_3^- triiodure; CN^- cyanure; O_2^{2-} peroxyde; O_2^- hiperoxyde; O_3^- ozonide; OH^- hydroxyde; HSO_4^- hydrogénosulfate.

Radicaux: OH hydroxyle; CO carbonyle; NO nitrosyle; NO_2 nitrile.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4) Composés de coordination

a) Ecriture des formules

[noyau(1) (ligands ioniques)(2) (ligands neutres)(2)]

(1) avec éventuellement son nombre d'oxydation;
(2) ordre alphabétique des atomes coordinateurs.

Exemples: $[Pt^{II} Cl_2 (NH_3)(H_2O)]$, $K_3[Fe^{II} (CN)_5CO]$, $[Al(H_2O)_6]Cl_3$.

Noter l'ordre cation-anion (règle générale) et les marques limites [( )], éventuellement {[( )]}.

b) Dénomination des composés

noms ligands (1) nom du noyau (2)

(1) ordre alphabétique des noms sans tenir comte d'affixe;
(2) désinence *-ate* pour un anion.

Pour le composés ci-dessus:
- ammineaquadichloroplatine II; carbonylpentacianoferate II (ou 3-) de potassium; chlorure de hexaaquaaluminium.

Notez les noms des ligands (ammine, aqua, cloro, ...) terminaison *o* pour les ligands anionique. Des préfixes tels que *cis, trans, mer, fac* sont utilisés dans le cas d'isomérie.

Un groupe de pontage est signalé par la lettre μ (exemple: $Cu_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2$: tétraμacétatodiaquadicuivre II).

Une structure en chaîne est signalée par *catena* (exemple: $[(CuCl_3)_n]^{n-}$ anion catena μ chlorodichlorocuprate II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANNEXE 2

a) Constantes physiques fondamentales

c	célérité de la lumière dans le vide	$2{,}998 \cdot 10^{8}\ ms^{-1}$
e	charge élémentaire	$1{,}602 \cdot 10^{-19}\ C$
h	constante de Planck	$6{,}626 \cdot 10^{-34}\ Js$
N_A	constante d'Avogadro	$6{,}022 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
u	unité de masse atomique	$1{,}661 \cdot 10^{-27}\ kg$
m_e	masse de l'électron au repos	$9{,}109 \cdot 10^{-31}\ kg$
m_n	masse de neutron au repos	$1{,}675 \cdot 10^{-27}\ kg$
m_p	masse du proton au repos	$1{,}673 \cdot 10^{-27}\ kg$
a_0	rayon de Bohr	$5{,}29 \cdot 10^{-11}\ m$
$\mathcal{F}=N_A \cdot e$	constante de Faraday	$9{,}648 \cdot 10^{4}\ Cmol^{-1}$
R	constante molaire des gaz	$8{,}314\ \exists K^{-1} mol^{-1}$
$k=R/N_A$	constante de Boltzmann	$1{,}380 \cdot 10^{-23}\ \exists K^{-1}$
T_0	zéro de l'échelle Celsius	273,15 K
P_0	atmosphère normale	$1{,}013 \cdot 10^{5}\ Pa$
$V_m=RT_0/P_0$	volume molaire normale (273,15K; $1{,}013 \cdot 10^{5}$Pa)	$2{,}241 \cdot 10^{-2}\ m^3\ mol^{-1}$; $22{,}41\ l \cdot mol^{-1}$

b) Quelques données usuelles

1 électronvolt (eV) = $1{,}602 \cdot 10^{-19}\ \exists$

1 pascal (Pa) = 10^{-5} bar = $9{,}869 \cdot 10^{-6}$ atm normale = $7{,}5 \cdot 10^{-3}$ mmHg

1 debye (D) = $3{,}336 \cdot 10^{-30}\ C \cdot m$

1Å = 100 pm = 0,1 hm

$RT/\mathcal{F}$ à 25°C = 0,059 V (valeur souvent arrondie à 0,06)

$R = 8{,}314\ \exists K^{-1} \cdot mol^{-1} = 0{,}082\ l \cdot atm \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

c) Le système international d'unités (SI) - Préfixes

Facteur (a)	Préfixe (b)	Symbole (b)	Facteur (a)	Préfixe (b)	Symbole (b)
10^{18}	exa-	E	10^{-1}	déci-	d
10^{15}	péta-	P	10^{-2}	centi-	c
10^{12}	téra-	T	10^{-3}	milli-	m
10^{9}	giga-	G	10^{-6}	micro-	μ
10^{6}	méga-	M	10^{-9}	nano-	n
10^{3}	kilo-	k	10^{-12}	pico-	p
10^{2}	hecto-	h	10^{-15}	fento- (c)	f
10	déca-	da	10^{-18}	atto- (c)	a

(a) : Facteur par lequel l'unité est multipliée;

(b) : A placer avant le nom ou le symbole de l'unité;

(c) : Danois femten, atten.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ANNEXE 3

Rayons covalents (r, Å), électronégativités (χ)et énergies de première ionisation (I, eV/atome) des éléments.

Z	Elément	r	χ	I	Z	Elément	r	χ	I
1	H	0,30	2,2	13,6	31	Ga	1,25	1,82	5,99
2	He	0,20		24,58	32	Ge	1,22	2,01	7,89
3	Li	1,23	0,98	5,39	33	As	1,21	2,18	9,81
4	Be	0,89	1,57	9,32	34	Se	1,14	2,55	9,75
5	B	0,80	2,04	8,30	35	Br	1,14	2,96	11,81
6	C	0,77	2,55	11,26	36	Kr	2,00		13,99
7	N	0,74	3,04	14,53	37	Rb	2,16	0,82	4,17
8	O	0,74	3,44	13,62	38	Sr	1,91	0,95	5,69
9	F	0,72	3,98	17,62	39	Y	1,62	1,22	6,38
10	Ne	1,60		21,56	40	Zr	1,45	1,33	6,84
11	Na	1,57	0,93	5,14	41	Nb	1,34	1,68	6,88
12	Mg	1,36	1,31	7,64	42	Mo	1,29	2,16	7,10
13	Al	1,25	1,61	5,98	43	Tc	-	2,20	7,28
14	Si	1,17	1,90	8,15	44	Ru	1,24	2,22	7,37
15	P	1,10	2,19	10,48	45	Rh	1,25	2,86	7,46
16	S	1,04	2,58	10,36	46	Pd	1,28	2,30	8,34
17	Cl	0,99	3,16	12,96	47	Ag	1,34	1,93	7,57
18	Ar	1,91		15,76	48	Cd	1,41	1,69	8,99
19	K	2,03	0,82	4,34	49	In	1,50	1,78	5,78
20	Ca	1,74	1,00	6,11	50	Sn	1,40	1,96	7,34
21	Sc	1,44	1,36	6,54	51	Sb	1,41	2,05	8,64
22	Ti	1,32	1,54	6,82	52	Te	1,37	2,1	9,01
23	V	1,22	1,63	6,74	53	I	1,33	2,66	10,45
24	Cr	1,17	1,66	6,76	54	Xe	2,20	-	12,13
25	Mn	1,17	1,55	7,43	55	Cs	2,35	0,79	3,89
26	Fe	1,17	1,83	7,87	56	Ba	1,98	0,89	5,21
27	Co	1,16	1,88	7,86	57	La	1,69	1,08	5,57
28	Ni	1,15	1,91	7,63	58	Ce	1,65	1,06	5,47
29	Cu	1,17	1,90	7,72	59	Pr	1,65	1,07	5,42
30	Zn	1,25	1,65	9,39	60	Nd	1,64	1,07	5,49

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Z	Elément	r	χ	I	Z	Elément	r	χ	I
61	Pm	-	1,07	5,55	80	Hg	1,44	1,9	10,43
62	Sm	1,66	1,07	5,63	81	Tl	1,55	1,8	6,11
63	Eu	1,85	1,01	5,67	82	Pb	1,46	1,8	7,41
64	Gd	1,61	1,11	6,14	83	Bi	1,52	1,9	7,29
65	Tb	1,59	1,10	5,85	84	Po		2,0	8,42
66	Dy	1,59	1,10	5,93	85	At		2,2	-
67	Ho	1,58	1,10	6,02	86	Rn			10,74
68	Er	1,57	1,11	6,10	87	Fr		0,7	
69	Tm	1,56	1,11	6,18	88	Ra		0,9	5,28
70	Yb	1,70	1,6	6,25	89	Ac		1,1	6,90
71	Lu	1,56	1,14	5,42	90	Th	1,65	1,3	
72	Hf	1,44	1,23	7,00	91	Pa		1,3	
73	Ta	1,34	1,5	7,89	92	U	1,42	1,38	
74	W	1,30	1,7	7,98	93	Np		1,36	
75	Re	1,28	1,9	7,88	94	Pu			5,80
76	Os	1,26	2,2	8,70	95	Am			6,0
77	Ir	1,26	2,20	9,10	96	Cm			
78	Pt	1,29	2,28	7,41	97	Bk			
79	Au	1,34	2,4	9,22	98	Cf			

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potentiels électrochimiques standard, ε^0 (V).

A. Solutions acides; ε_A^0 (V).

H^+/H_2	H_2/H^-	O_2/H_2O_2	H_2O_2/H_2O	O_2/H_2O
0,000	-2,250	0,680	1,776	1,229

Groupe 1A	Li	Na	K	Rb	Cs
(M^+/M)	-3,040	-2,714	-2,931	-2,925	-3,080

Groupe 2A	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
(M^{2+}/M)	-1,85	-2,37	-2,87	-2,89	-2,90	-2,92

Groupe 3A	Sc	Y	La	Ac
(M^{3+}/M)	-2,02	-2,37	-2,36	-2,13

Groupe 4A	MO^{2+}/M^{3+}	M^{3+}/M^{2+}	M^{2+}/M	MO_2/M	M^{4+}/M
Ti	0,10	-0,37	-1,63		
Zr				-1,46	-1,54
Hf				-1,51	-1,70

Groupe 5A	$H_4VO_4^+/VO_2^+$	VO_2^+/V^{3+}	V^{3+}/V^{2+}	V^{2+}/V
	1,00	0,34	-0,26	-1,18
	Nb_2O_5/Nb^{3+}	Nb^{3+}/Nb		
	0,05	-1,10		
	Ta_2O_5/Ta			
	-0,75			

Groupe 6A	$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	Cr^{3+}/Cr^{2+}	Cr^{2+}/Cr	
	1,33	-0,41	-0,91	
	MoO_2^{2+}/MoO^+	MoO^+/Mo^{3+}	Mo^{3+}/Mo	
	0,48	0,311	-0,20	
	WO_3/W_2O_5	W_2O_5/WO_2	WO_2/W^{3+}	W^{3+}/W
	-0,03	-0,04	-0,15	-0,11

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Groupe 7A

MnO_4^-/MnO_4^{2-}	MnO_4^{2-}/MnO_4^{3-}	MnO_4^{3-}/MnO_2	MnO_2/Mn^{3+}	Mn^{3+}/Mn^{2+}	Mn^{2+}/Mn
0,564	0,274	4,246	0,95	1,51	-1,19

MnO_4^-/MnO_2	MnO_4^-/Mn^{2+}
1,695	1,507

TcO_4^-/TcO_3	TcO_3/TcO_2	TcO_2/Tc^{2+}	Tc^{2+}/Tc
0,65	0,83	0,281	-0,5

ReO_4^-/ReO_3	ReO_3/ReO_2	ReO_2/Re
0,768	0,385	0,260

Groupe 8A

FeO_4^{2-}/Fe^{3+}	Fe^{3+}/Fe^{2+}	Fe^{2+}/Fe
2,20	0,771	-0,473

$RuO_4/RuO_2 \cdot xH_2O$	$RuO_2 \cdot xH_2O/Ru^{3+}$	Ru^{3+}/Ru^{2+}	Ru^{2+}/Ru
1,40	1,99	0,25	0,45

$OsO_4/OsO_2 \cdot 2H_2O$	$OsO_2 \cdot 2H_2O/Os$
0,964	0,72

CoO_2/Co^{3+}	Co^{3+}/Co^{2+}	Co^{2+}/Co
1,416	1,82	-0,277

RhO_4^{2-}/RhO^{2+}	RhO^{2+}/Rh^{3+}	Rh^{3+}/Rh^{2+}	Rh^{2+}/Rh^+	Rh^+/Rh
1,5	1,4	1,1	0,6	0,6

IrO_4^{2-}/IrO_2	IrO_2/Ir^{3+}	Ir^{3+}/IrO	IrO/Ir
2,056	0,233	1,73	0,87

NiO_4^{2-}/Ni	NiO_2/Ni^{2+}	Ni^{2+}/Ni
>1,8	1,68	-0,232

Pd^{2+}/Pd
0,92

PtO_3/PtO_2	PtO_2/Pt^{2+}	Pt^{2+}/Pt
2,00	0,84	1,2

PtO_2/PtO	PtO/Pt
1,05	0,98

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Groupe 1B

	MO^+/M^{2+}	M^{3+}/M^{2+}	M^{3+}/M	M^{2+}/M	M^+/M
Cu:	1,8			0,153	0,521
Ag:	2,1			1,98	0,799
Au:		< 1,29	1,50	> 1,29	1,68

Groupe 2B

	M^{2+}/M_2^{2+}	M_2^{2+}/M	M^+/M	M^{2+}/M
Zn:				-0,76
Cd:				-0,403
Hg:	-0,91	0,79		> 1,29

Groupe 3B

	M^{3+}/M^+	M^+/M	M^{3+}/M
Al:			-1,66
Ga:			0,56
In:	-0,45	-0,14	
Tl:	1,26	-0,34	

Groupe 4B

Sn^{4+}/Sn^{2+}	Sn^{2+}/Sn	;	PbO_2/Pb^{2+}	Pb^{2+}/Pb
0,15	-0,14		1,46	-0,13

Groupe 5B

	M_2O_5/MO^+	MO^+/M	M/MH_3
Sb:	0,581	0,212	-0,510
Bi:	1,600	0,320	-0,800

Lanthanoïdes

	IV/III (1)	III/II (2)	III/0 (3)
Ce	1,76	-3,76	-2,34
Pr	3,90	-3,03	-2,35
Nd	4,90	-2,62	-2,32
Pm	5,40	-2,67	-2,29
Sm	5,20	-1,57	-2,30

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	(1)	(2)	(3)
Eu	6,20	-0,35	-1,99
Gd	7,40	-3,82	-2,29
Tb	3,10	-3,47	-2,30
Dy	4,50	-2,42	-2,29
Ho	5,70	-2,80	-2,33
Er	5,70	-2,96	-2,31
Tm	5,60	-2,27	-2,31
Yb	6,80	-1,04	-2,22
Lu	8,10	-	-2,30

Actinoïdes

VI	*V*	*IV*	*III*	*II*
MO_2^{2+}	MO_2^{+}	M^{4+}	M^{3+}	M^{2+}

	VI/V	V/IV	V/III	IV/III	III/II	III/0	II/0
Th				(-3,700)	(-4,9)	-1,17	(0,7)
Pa		(0,0)	-1,0	(-2,000)	(-4,7)	-1,49	(0,1)
U	0,163	0,380		0,520	(-4,7)	-1,66	(-0,1)
Np	1,236	0,740		0,155	(-4,7)	-1,79	(1,3)
Pu	1,013	1,170		0,982	(-3,5)	-2,00	(1,2)
Am	1,7	0,86		2,63	(-2,3)	-2,07	(2,00)
Cm	(2,0)	(2,70)		3,10	(-4,4)	-2,06	(-0,80)
Bk	(2,8)	(3,40)		1,64	(-2,8)	-1,97	(-1,60)
Cf	(3,9)	(0,90)		(3,20)	-1,6	-2,01	(-2,20)
Es	(1,8)	(2,10)		(4,50)	-1,2	-1,98	(-2,40)
Fm	(3,3)	(2,90)		(4,90)	(-1,1)	-1,95	(-2,40)
Md	(4,4)	(2,80)		(5,40)	-0,15	-1,66	-2,42
No	(4,4)	(2,90)		(6,50)	1,45	-1,18	-1,04
Lr	(4,8)	(3,50)		(7,90)		-2,06	

B. Solutions basiques; ε_B^0 (V)

H_2O/H_2+OH^-	O_2/HO_2^-	HO_2^-/OH^-	O_2/OH^-
-0,828	0,076	0,878	0,401

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Groupe 2A

$Be_2O_3^{2-}/Be$	$Mg(OH)_2/Mg$	$Ca(OH)_2/Ca$	$Sr(OH)_2/Sr$	$Ba(OH)_2/Ba$
-2,62	-2,69	-3,03	-2,99	-2,97

Groupe 3A

	Sc	Y	La
$(M(OH)_3/M)$:	-2,6	-2,8	-2,9

Groupe 4A

TiO_2/Ti	ZrO_3^{2-}/Zr	$HfO(OH)_2/Hf$
-1,69	-2,36	-2,50

Groupe 5A $HV_6O_{17}^{3-}/V$: -1,15

Groupe 6A

$CrO_4^{2-}/Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3/Cr(OH)_2$	$Cr(OH)_2/Cr$	CrO_2^-/Cr
-0,13	-1,1	-1,4	-1,2

MoO_4^{2-}/MoO_2	MoO_2/M
-0,96	-0,91

WO_4^{2-}/W
-1,007

Groupe 7A

$\frac{MnO_4^-}{MnO_4^{2-}}$	$\frac{MnO_4^{2-}}{MnO_4^{3-}}$	$\frac{MnO_4^{3-}}{MnO_2}$	$\frac{MnO_2}{Mn(OH)_3}$	$\frac{Mn(OH)_3}{Mn(OH)_2}$	$\frac{Mn(OH)_2}{Mn}$
0,564	0,27	0,93	-0,2	0,1	1,55

TcO_4^-/TcO_2	TcO_2/Tc
-0,322	-0,55

$\frac{ReO_4^-}{ReO_4^{3-}}$	$\frac{ReO_4^{3-}}{ReO_2}$	$\frac{ReO_2}{Re(OH)_3}$	$\frac{Re(OH)_3}{Re}$	$\frac{Re}{ReHg^{2-}}$
-0,7	-0,5	-0,53	-0,6	-0,4

Groupe 8A

$FeO_4^{2-}/FeO(OH)$	$FeO(OH)/Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_2/Fe$
0,72	-0,56	-0,887

RuO_4/RuO_4^-	RuO_4^-/RuO_4^{2-}	$RuO_4^{2-}/RuO_2 \cdot xH_2O$	$RuO_2 \cdot xH_2O/Ru$
1,00	0,59	0,35	-0,15

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$OsO_4(OH)^-$ / $OsO_2 \cdot 2H_2O$	$OsO_2 \cdot 2H_2O$ / Os
0,1	-0,12

$CoO_2/Co(OH)_3$	$Co(OH)_3/Co(OH)_2$	$Co(OH)_2/Co$
0,62	0,17	-0,72

$RhO_4^{2-}/Rh(OH)_3$	$Rh(OH)_3/Rh$
-0,1	0,0

IrO_4^{2-}/IrO_2	IrO_2/Ir_2O_3	Ir_2O_3/Ir
0,4	0,1	0,1

$Ni(OH)_4/Ni(OH)_3$	$Ni(OH)_3/Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2/Ni$
0,6	0,48	-0,72

$Pd(OH)_4/Pd(OH)_2$	$Pd(OH)_2/Pd$
0,7	0,07

$PtO_4^{2-}/Pt(OH)_6^{2-}$	$Pt(OH)_6^{2-}/Pt(OH)_2$	$Pt(OH)_2/Pt$
> 0,4	≈0,2	0,15

Groupe 1B

$Cu(OH)_2/Cu_2O$	Cu_2O/Cu
-0,08	-0,36

Ag_2O_3/AgO	AgO/Ag_2O	Ag_2O/Ag
0,74	0,60	0,34

$AuO_2(OH)^-/Au(OH)_2^-$	$Au(OH)_2^-/Au$
0,8	0,4

Groupe 2B

Zn_2^{2-}/Zn	$Cd(OH)_2/Cd$	HgO/Hg
-1,216	-0,809	0,098

Groupe 3B

$AlO(OH)_2^-/Al$	$GaO(OH)_2^-/Ga$	$In(OH)_3/In$	$Tl(OH)_3/TlOH$	$Tl(OH)/Tl$
-2,35	-1,22	-1,0	-0,05	-0,34

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Groupe 4B

$Sn(OH)_6^{2-}/SnO(OH)^-$	$SnO(OH)^-/Sn$
-0,90	-0,91
PbO_2/PbO	PbO/Pb
0,25	-0,58

Groupe 5B

$Sb(OH)_6^-/SbO_2^-$	SbO_2^-/Sb	Sb/SbH_3
-0,40	-0,66	-1,34
Bi_2O_5/Bi_2O_3	Bi_2O_3/Bi	Bi/BiH_3
0,67	-0,46	< -1,6

Lanthanoïdes

$(M(OH)_3/M)$

Ce: -2,90	Eu: -2,83	Er: -2,75
Pr: -2,87	Gd: -2,82	Tm: -2,74
Nd: -2,85	Tb: -2,79	Yb: -2,73
Pm: -2,84	Dy: -2,78	Lu: -2,72
Sm: -2,83	Ho: -2,77	

Actinoïdes

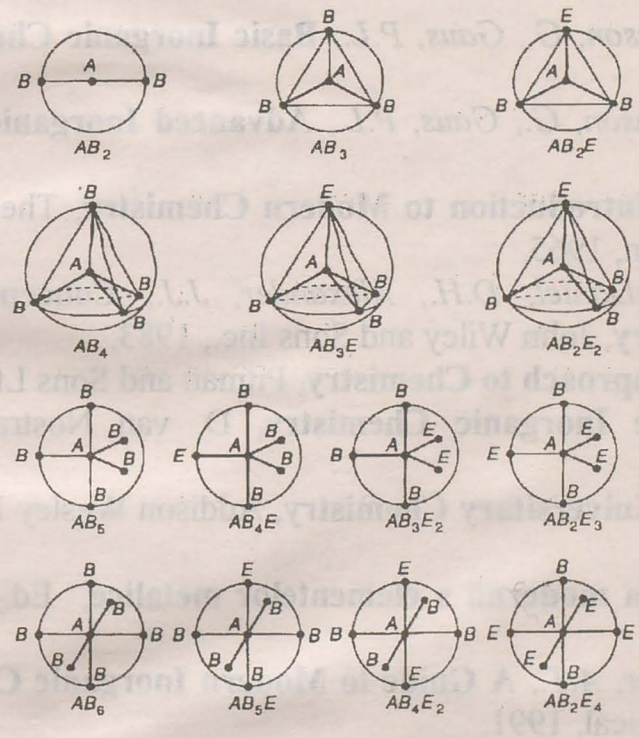
VII	*VI*	*V*	*IV*	*III*
MO_5^{3-}	$MO_2(OH)_2$	$MO_2(OH)$	$M(OH)_4$	$M(OH)$

	VI/V	VI/IV	V/IV	IV/III	IV/0	III/0
Th					-2,42	
U		-0,62		-2,14		-2,17
Np	0,48		0,39	-1,76		-2,25
Pu	0,26		0,76	-0,95		-2,42
Am	1,1		0,70	-0,50		-2,71

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Les règles VSEPR

Le modéle VSEPR (ou le modèle de Gillespie) est un modèle empirique simple qui permet de prévoir l'orientation spatiale des liaisons covalentes. Selon ce modèle les composés minéraux peuvent être représentés par une formule générale du type AB_nE_x où A est l'atome central, B sont les atomes liés à cet atome, E sont les paires des électrons non-liants sur l'atome A.



A: atome central
B: atome ou groupement lié à A
E: paire d'électrons non-liante.

Pour l'atome A tout se passe comme si les doublets électroniques de sa couche de valence cherchaient à s'écarter angulairement le plus possible les uns des autres. Ceci revient à chercher la disposition de points matériels (les doublets électroniques) soumis entre eux à des forces répulsives, à l'intérieur d'une sphère creuse dont le centre est l'atome central. Ces doublets sont à la fois les doublets assurant les liaisons covalentes ou doublets liants et les doublets non-liants. Dans le cas des liaisons multiples les deux (ou trois) doublets sont compatibilisés pour un seul. La force répulsive des liaisons multiples est plus marquée que celle des liaisons simples; la force répulsive d'une liaison A-B (dans le cas des atomes B différents) est inversement proportionnelle avec l'électronégativité des atomes B.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

XII. BIBLIOGRAPHIE

1. *Barnet, E de Barry, Wilson, C.Z.*, **Inorganic Chemistry**, Ed. Longmars, 1960.
2. *Becker, D.*, **Study Guide to Accompany Atkins General Chemistry**, Scientific American Books, 1989.
3. *Brezeanu, M., Cristurean, E., Antoniu, A., Marinescu, D., Andruh, M.*, **Chimia metalelor**, Ed. Academiei Române, 1990.
4. *Constantinescu, Gh.C., Roşca, I., Negoiu, M.*, **Chimie anorganică**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.
5. *Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L.*, **Basic Inorganic Chemistry**, John Wiley and Sons Inc., 1986.
6. *Cotton, F.A., Wilkinson, G., Gaus, P.L.*, **Advanced Inorganic Chemistry**, Wiley Interscience, 1988.
7. *Dewar, M.J.S*, **An Introduction to Modern Chemistry**, The Altone Press of the University of London, 1965.
8. *Douglas, B.E., McDaniel, D.H., Alexander, J.J.*, **Concepts and Models of Inorganic Chemistry**, John Wiley and Sons Inc., 1983.
9. *Körösy, F.D*, **An Approach to Chemistry**, Pitman and Sons Ltd, 1969.
10. *Lee, J.D.*, **Concise Inorganic Chemistry**, D. van Nostrand Company Ltd., London, 1964.
11. *Mahan, Bruce H.*, **Universitary Chemistry**, Addison Wesley Publishing Company Inc, 1965.
12. *Marcu, Gh.*, **Chimia modernă a elementelor metalice**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1993.
13. *Owen, S.M., Brooker, A.T.*, **A Guide to Modern Inorganic Chemistry**, Longman Scientific and Technical, 1991.
14. *Rochon, F.*, **Chimie inorganique**, Université de Quebec à Montreal, 1994.
15. *Spacu, P., Gheorghiu, C., Stan, M., Brezeanu, M.*, **Tratat de chimie anorganică**, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1978.
16. *Stiker, Stephen*, **Introduction to Chemical Principles**, Macmillan Publishing Company, 1986.
17. *White, A. Spencer*, **General Science Chemistry**, J.M. Dent and Sons Ltd., 1962.
18. *Wilson, J.G, Newall, A.B.*, **General and Inorganic Chemistry**, Cambridge University Press, 1966.

Tiparul s-a executat sub cda 265 la
Tipografia Editurii Universității din București

VERIFICAT 2007

VERIFICAT 2017

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DE SPIRITU ET ANIMA
Biblioteca
Centrală
Universitară
CAROL I

DATA RESTITUIRII		
0		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro